

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092977 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 33/16, C08F 220/22, C08K 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004329

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 11 日 (11.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-096647 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP

特願2004-120816 2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004) JP

特願2004-149609 2004 年 5 月 19 日 (19.05.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤 善人 (ANDO, Yoshito) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 荒木 孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 田中 義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

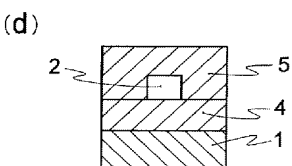
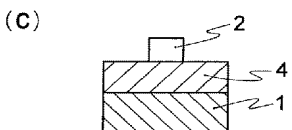
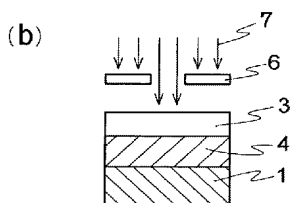
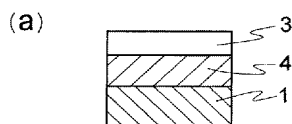
(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHI, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 N S ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOFUNCTIONAL OPTICAL MATERIAL COMPRISING FLUORINATED ACRYLATE POLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素アクリレート系重合体を含んでなる光機能性光学材料



(57) Abstract: A photofunctional optical material excelling in luminescence intensity, luminous efficiency and/or light amplification performance and further excelling in workability, for example, ensuring easy working into an optical waveguide device, which photofunctional optical material comprises a copolymer of fluorinated acrylate and polyfunctional acrylate and a rare earth metal compound. There is further provided a composition suitable as an optical material, comprising a fluorinated acrylate, a polyfunctional acrylate and a rare earth metal compound.

(57) 要約: 発光強度、発光効率および/または光増幅性に優れさらに加工性に優れた、例えば光導波路型素子への加工が容易な光機能性光学材料であって、含フッ素アクリレートと多官能アクリレートとの共重合体および希土類金属化合物からなる光機能性光学材料、または含フッ素アクリレートと多官能アクリレートと希土類金属化合物からなる光学材料として好適な組成物を提供する。



WO 2005/092977 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

含フッ素アクリレート系重合体を含んでなる光機能性光学材料 技術分野

- [0001] 本発明は、光機能性を発現可能な希土類金属イオンと特定の含フッ素アクリレート系重合体とからなる光機能性材料に関する。詳しくは光機能性材料として有用な材料および光通信分野において用いられる光増幅技術や発光現象を利用する分野に好適な材料に関する。

背景技術

- [0002] 石英系ファイバ(GOF)またはプラスチック光ファイバ(POF)を用いた光通信システムは、大容量かつ高速のデータ伝送を可能にし、今後、家庭内LANや自動車内LANでの光ネットワークの構築が考えられている。
- [0003] 光通信システムでは、伝播、分岐、接続、スイッチングの際に生ずる損失が原因で、光信号の減衰が生じ、光信号の減衰を補償するため、光増幅器や光増幅素子などによる増幅が必要になる。
- [0004] 光増幅機能や発光機能を発現可能な材料としては希土類金属イオンをドープさせた(石英)ガラス系材料が代表的に挙げられる。しかし、それらを用いての種々な形状への加工は困難であり、例えば光導波路型の光増幅素子または発光素子として回路中に組み込むには、数多くの工程や大きなエネルギーの消費を必要とする。
- [0005] そこで、容易に加工が可能で、光増幅素子または発光素子に利用できる有機系の光機能性材料が求められている
- 特開2000-63682号公報において有機系の光機能性材料として、含フッ素アクリレート系重合体に希土類金属錯体を分散させた組成物を開示している。
- [0006] この特開2000-63682号公報には、含フッ素メタクリレートおよび含フッ素アクリレートの具体例として、ポリ(ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート)、ポリ(ヘキサフルオロ n -プロピルメタクリレート)およびポリフルオロイソプロピルアクリレートが例示され(特開2000-63682号公報の段落番号[0069])、実施例においてもマトリックスポリマーとしてヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(iFPMA)の単独重合体、

ナフィオン(デュポン社の商標)、iFPMAとメチルメタクリレート(MMA)の共重合体、MMAとフルオロイソプロピルアクリレートの共重合体、MMAとヘキサフルオロ-n-プロピルメタクリレートの共重合体などがフッ素原子を持たないPMMAに比べて発光強度が改善されているとの目視による官能的な評価データが示されている。

[0007] また、これら特開2000-63682号公報の希土類金属錯体を含む組成物は、発光強度、発光効率において不十分である。

[0008] またさらに、耐熱性においても不十分であり、場合によっては、素子の発熱などにより形状が変化してしまう。

発明の開示

[0009] 本発明は、発光強度、発光効率および／または光増幅性に優れさらに加工性に優れた、例えば光導波路型素子への加工が容易な光機能性光学材料を提供することを目的とする。

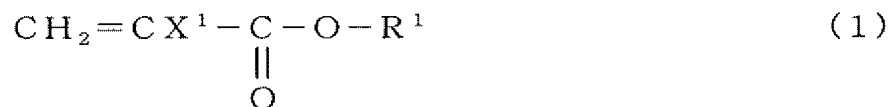
[0010] 本発明者らは種々の含フッ素アクリレート系重合体と希土類金属化合物からなる組成物を鋭意検討したところ、含フッ素アクリレートに多官能アクリレートを加え、これらを共重合することによって、希土類金属化合物との組成物において、発光強度、発光効率が大幅に向上することを見出せた。

[0011] また、含フッ素アクリレートと多官能アクリレートと希土類金属化合物との組成物は、薄膜形成などが容易であり、そのため光導波路型素子への加工において、生産性に優れたものになることを見出せた。

[0012] すなわち本発明は、

(A) (a1) 式(1):

[0013] [化1]

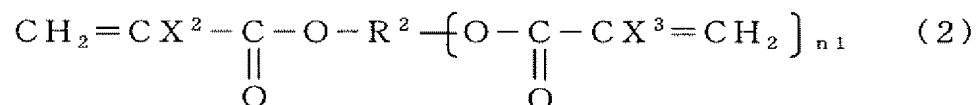


[0014] (式中、X¹はH、F、Cl、CH₃またはCF₃; R¹はエーテル結合を有していても良い炭素数1〜50の一価の炭化水素基およびエーテル結合を有していても良い炭素数1〜50の一価の含フッ素炭化水素基から選ばれる少なくとも1種、ただし、X¹、R¹の少なく

とも一方にフッ素原子を含む)で表される含フッ素アクリレートから選ばれる少なくとも1種、

(a2)式(2):

[0015] [化2]



[0016] (式中、 X^2 、 X^3 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; $n1$ は1〜6の整数;
 R^2 は炭素数1〜50の($n1+1$)価の有機基)で表される多官能アクリレートから選ばれる少なくとも1種、および

(n)前記(a1)および(a2)と共重合可能な単量体から選ばれる少なくとも1種

を重合してなり、単量体(a1)由来の構造単位A1を20〜99.9モル%、単量体(a2)由来の構造単位A2を0.1〜80モル%および単量体(n)由来の構造単位Nを0〜60モル%含んでなる含フッ素アクリレート系重合体、および

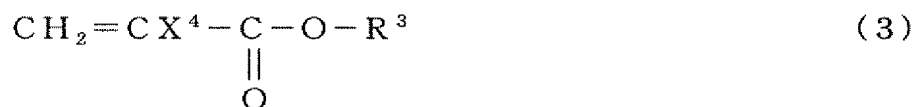
(B)希土類金属化合物

からなり、(A)を1〜99.99質量%、(B)を0.01〜99質量%含む光機能性光学材料に関する(第1の発明)。

[0017] また本発明は、

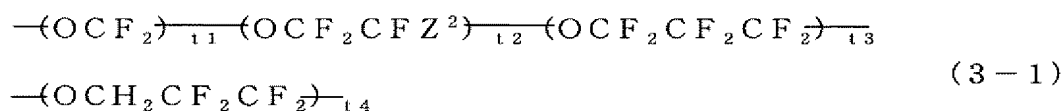
(a3)式(3):

[0018] [化3]



[0019] [式中、 X^4 はH、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; R^3 は炭素数2〜50のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基であって、ただし式(3-1):

[0020] [化4]

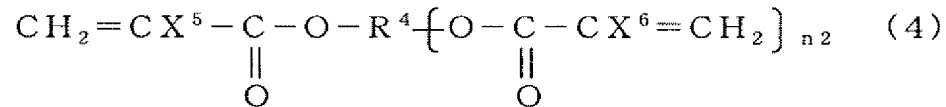


[0021] (Z^2 はFまたは CF_3 ; $t1$ 、 $t2$ 、 $t3$ 、 $t4$ は0または1〜10の整数であって、ただし $t1+t2$

+t3+t4が1～10の整数)で表される構造を含む含フッ素アルキル基である]で表される含フッ素アクリレートから選ばれる少なくとも1種、

(a4)式(4):

[0022] [化5]



[0023] (式中、 X^5 、 X^6 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; $n2$ は1～6の整数;
 R^4 は炭素数1～50の($n2+1$)価の有機基)で表される多官能アクリレートから選ばれる少なくとも1種、および

(b)希土類金属化合物

からなり、{(a3)+(a4)}を1～99.99質量%、(b)を0.01～99質量%含み、かつ{(a3)のモル数}+{(a4)のモル数}=100としたとき、(a3)/(a4)が20/80～99/1モル比である組成物にも関する(第2の発明)。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の組成物を用いて光増幅素子または発光素子を製造する工程図である。

[図2]本発明において、1550nmの発光強度を測定するために使用した光学系の概略フローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

[0025] まず、本発明の第1の発明で使用する含フッ素アクリレート系重合体(A)について説明する。

[0026] 本発明で使用する含フッ素アクリレート系重合体(A)は、前記式(1)で示される含フッ素アクリレート(a1)由来の構造単位(A1)と前記式(2)で示される多官能アクリレート(a2)由来の構造単位(A2)を必須成分として有する重合体であって、さらに任意の構造単位として(a1)、(a2)と共重合可能な単量体由来の構造単位(N)を含んでも良い。

[0027] 本発明の含フッ素アクリレート系重合体(A)を構成する前記式(a1)由来の構造単

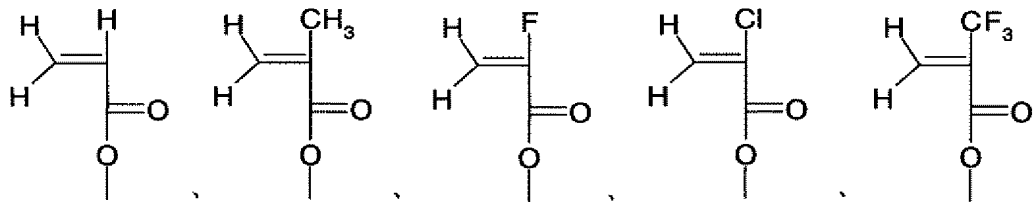
位(A1)は、つまり単官能の含フッ素アクリレート由来の構造単位であり、式(a1)の側鎖部分 R^1 および主鎖部分Xのいずれか一方にフッ素原子を有するものである。

[0028] フッ素原子を導入することによって、さらには高フッ素含有率で導入することによって、希土類金属化合物(B)との組成物とした場合、発光効率、増幅効率を大幅に改善できる点で好ましい。

[0029] つまり、含フッ素アクリレート(a1)はフッ素含有率で20質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上である。

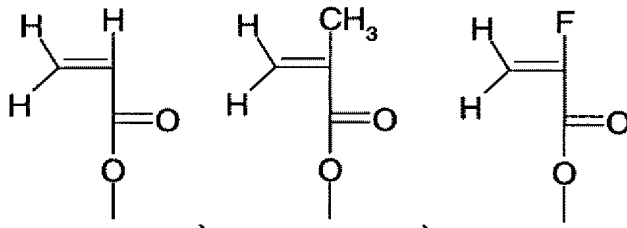
[0030] 含フッ素アクリレート(a1)は具体的には、 R^1 を除いた構造として、

[0031] [化6]



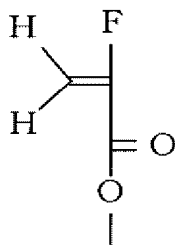
[0032] などの構造を有するものが挙げられ、なかでも、

[0033] [化7]



[0034] の構造を有するものが重合性の面で好ましく、さらには、

[0035] [化8]



[0036] の構造を有するものが希土類金属化合物(B)との組成物とした場合、発光強度、発光効率を向上できる点で好ましく、さらに得られた重合体に透明性と耐熱性を付与で

きる点で、また機械的強度を付与できる点で好ましい。

[0037] 含フッ素アクリレート(a1)におけるXがFまたはCF₃である場合、側鎖のR¹は、フッ素原子を含んでいなくてもよいが、通常、エーテル結合を有していても良い炭素数1〜50の一価の含フッ素アルキル基、エーテル結合を有していても良い芳香族環状構造を含む炭素数2〜50の一価の含フッ素アリール基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0038] それによって、含フッ素アクリレート系重合体(A)のフッ素含有率を大幅に向上させることができ、希土類金属化合物(B)との組成物とした場合、発光強度、発光効率を向上できる点で好ましい。

[0039] なかでもエーテル結合を有していても良い炭素数1〜50の一価の含フッ素アルキル基から選ばれる少なくとも1種であることが、透明性の点で、発光強度、発光効率の面でさらに向上し、好ましい。

[0040] 式(a1)の含フッ素アクリレートにおいて、側鎖R¹の好ましい具体例としては、つぎのものがあげられる。

[0041] (i)直鎖状の含フッ素アルキル基
具体的には、
式(R1-1)：

[0042] [化9]

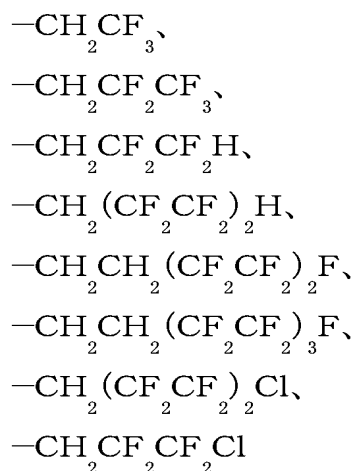


[0043] (式中、Z¹¹はH、F、ClおよびBrから選ばれる少なくとも1種；q₁は0または1〜5の整数；q₂は1〜20の整数)で示される基である。

[0044] 式(R-1)において、q₁は、好ましくは1〜4の整数、特に1または2である。q₂は、好ましくは1〜10、より好ましくは1〜6、特に好ましくは1〜4である。

[0045] q₁が大きすぎると、希土類金属化合物(B)との組成物の発光強度、発光効率の改善効果が低くなる傾向にある。またq₂が大きすぎると、含フッ素アクリレート系重合体(A)自体の透明性が低下したり、希土類金属化合物(B)の分散性が低下し、その結果、希土類金属化合物(B)との組成物の透明性が低下してしまう傾向にある。

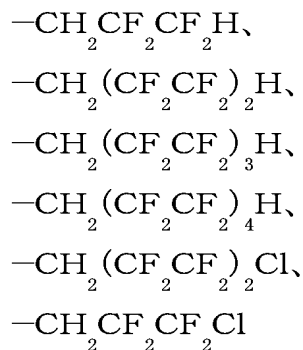
[0046] より具体的には、



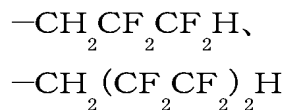
などが挙げられる。

[0047] またさらには、上記式(R1-1)において側鎖末端の Z^{11} がH、Clであることが好ましく、特にH原子であることが好ましい。それによって、F原子であるときに比べて、希土類金属化合物(B)との分散性や溶解性(相溶性)を改善できる。

[0048] これらの観点から、具体的には、



が好ましく、なかでも、



が好ましい。

[0049] (ii) 分枝状の含フッ素アルキル基

具体的には、

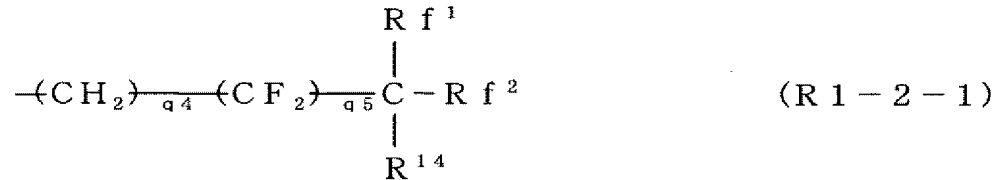
式(R1-2)：

[0050] [化10]



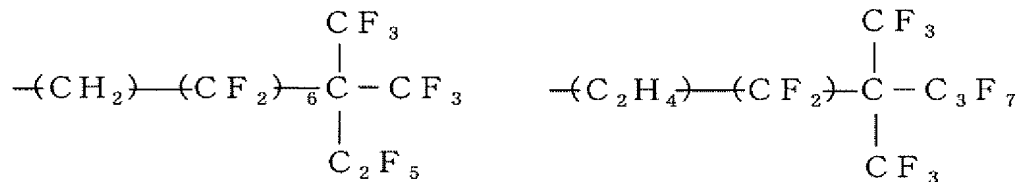
[0051] (式中、 R^{10} は炭素数1～10の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子で置換されていても良い直鎖状のアルキレン基; R^{11} は炭素数1～10のエーテル結合を含んでも良い直鎖の含フッ素アルキル基; R^{12} は炭素数1～5の直鎖状のアルキル基および炭素数1～5のエーテル結合を含んでも良い直鎖状の含フッ素アルキル基から選ばれる少なくとも1種; R^{13} はH、F、炭素数1～5の直鎖状のアルキル基および炭素数1～10のエーテル結合を含んでも良い直鎖状の含フッ素アルキル基から選ばれる少なくとも1種; $q3$ は0または1)で表される分岐構造の含フッ素アルキル基であり、具体的には、式(R1-2-1):

[0052] [化11]



[0053] (式中、 R^{f1} および R^{f2} は同じかまたは異なり、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基; R^{14} は水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～5の炭化水素基、HまたはF; $q4+q5$ が1～10の整数)で表される含フッ素アルキル基であることが好ましく、より具体的には、

[0054] [化12]



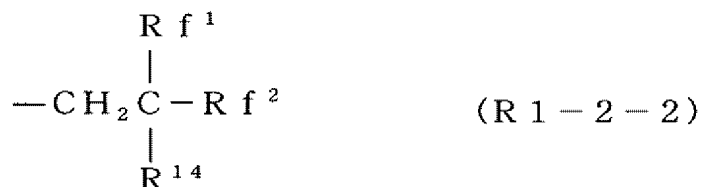
[0055] などが好ましく挙げられる。

[0056] これらは、本発明の含フッ素アクリレート系重合体(A)に、より向上した透明性を付

与できる点で好ましい。

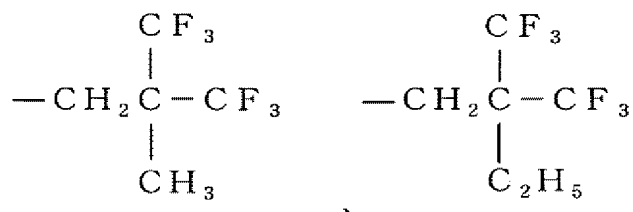
[0057] また R^1 は、式(R1-2-1)のうちで式(R1-2-2)：

[0058] [化13]



[0059] (式中、 Rf^1 、 Rf^2 および R^{14} は式(R1-2-1)と同じ)で表される含フッ素アルキル基であることが好ましく、より具体的には、

[0060] [化14]



[0061] などが好ましく挙げられる。

[0062] これらは、ガラス転移点をより高く設定できる点で、また希土類金属化合物に対して分散性に優れる点で好ましい。

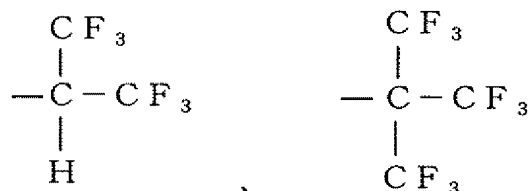
[0063] またさらに、 R^1 は式(R1-2-3)：

[0064] [化15]



[0065] (式中、 Rf^1 、 Rf^2 および R^{14} は式(R1-2-1)と同じ)で表される含フッ素アルキル基であることが好ましく、より具体的には、

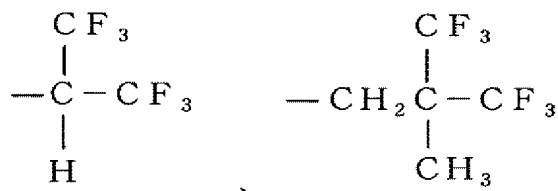
[0066] [化16]



[0067] などが好ましく挙げられる。

[0068] これらの分枝状の含フッ素アルキル基(ii)の例示において、なかでも、

[0069] [化17]



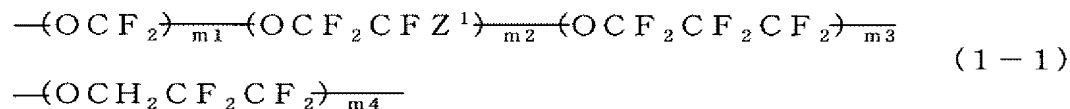
[0070] で表される含フッ素アルキル基であることが、より広範囲の希土類金属化合物に対して分散性に優れ、ガラス転移温度を向上させ、耐熱性に優れた重合体を得ることができるため好ましい。

[0071] これらの効果により、希土類金属化合物(B)との組成物の発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を向上させることができる。

[0072] (iii) エーテル結合を有する含フッ素アルキル基

含フッ素アルキレンエーテル構造の部位を有する含フッ素アルキル基であり、具体的には式(1-1):

[0073] [化18]



[0074] (Z^1 はFまたは CF_3 ; $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 、 $m4$ は0または1〜10の整数であって、ただし $m1 + m2 + m3 + m4$ が1〜10の整数)で表される構造を含む含フッ素アルキル基である。

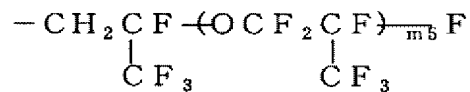
[0075] これらの部位を持つ含フッ素アクリレート単量体を用いた本発明の重合体(A)は、高いフッ素含有率を有し、透明性が高く、希土類金属化合物(B)との組成物におい

て発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を高くすることができる。

[0076] 式(1-1)の部位を有する側鎖部分R¹は、具体的には、

(1-2):

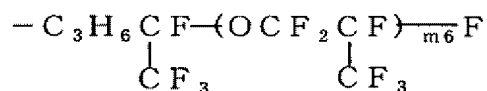
[0077] [化19]



(式中、m5は1～5の整数)

[0078] 式(1-3):

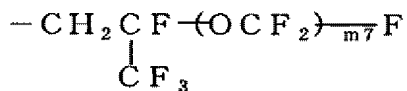
[0079] [化20]



(式中、m6は1～6の整数)

[0080] 式(1-4):

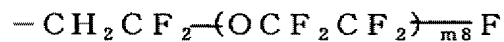
[0081] [化21]



(式中、m7は1～8の整数)

[0082] 式(1-5):

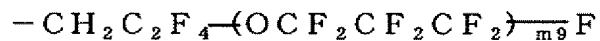
[0083] [化22]



(式中、m8は1～8の整数)

[0084] 式(1-6):

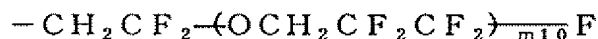
[0085] [化23]



(式中、m9は1～7の整数)

[0086] 式(1-7):

[0087] [化24]

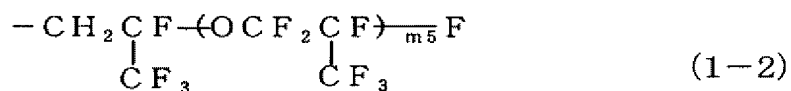


(式中、m10は1～8の整数)

[0088] などがあげられる。

[0089] これらの中でもフッ素含有率が高く、希土類金属化合物(B)との組成物において、発光(増幅)強度、発光(増幅)効率をより効果的に高くすることができる点で、式(1-2)：

[0090] [化25]



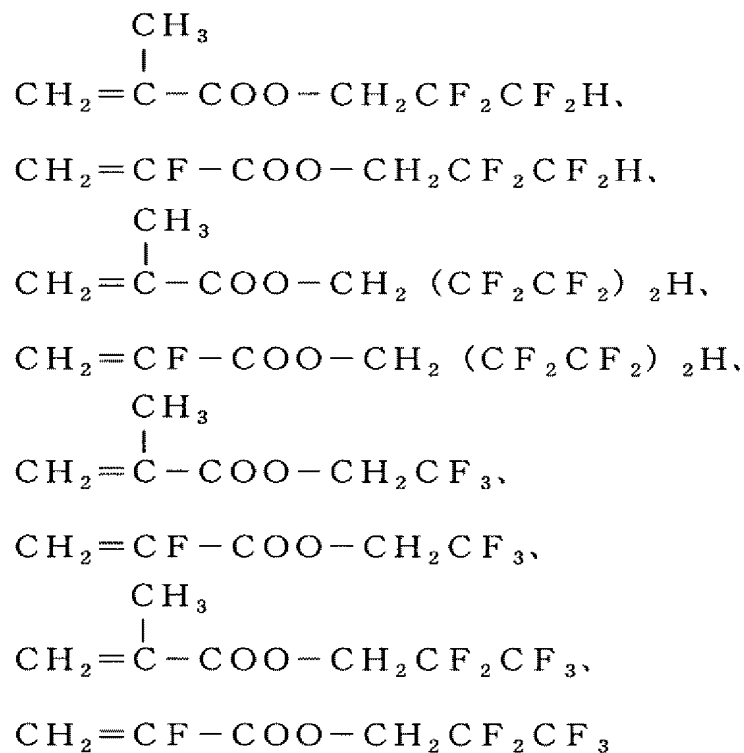
(式中、m5は1～5の整数)

[0091] の側鎖構造のものがより好ましい。

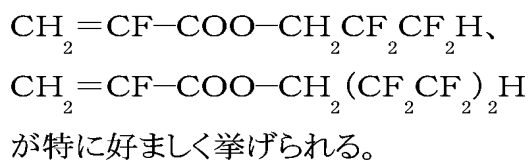
[0092] 本発明の光機能性光学材料において、含フッ素アクリレート系重合体(A)を構成する構造単位A1を与える含フッ素アクリレート(a1)としては、具体的には以下の単量体が好ましく挙げられる。

[0093] (a1-i) 直鎖状の含フッ素アルキル基を有する単量体

[0094] [化26]



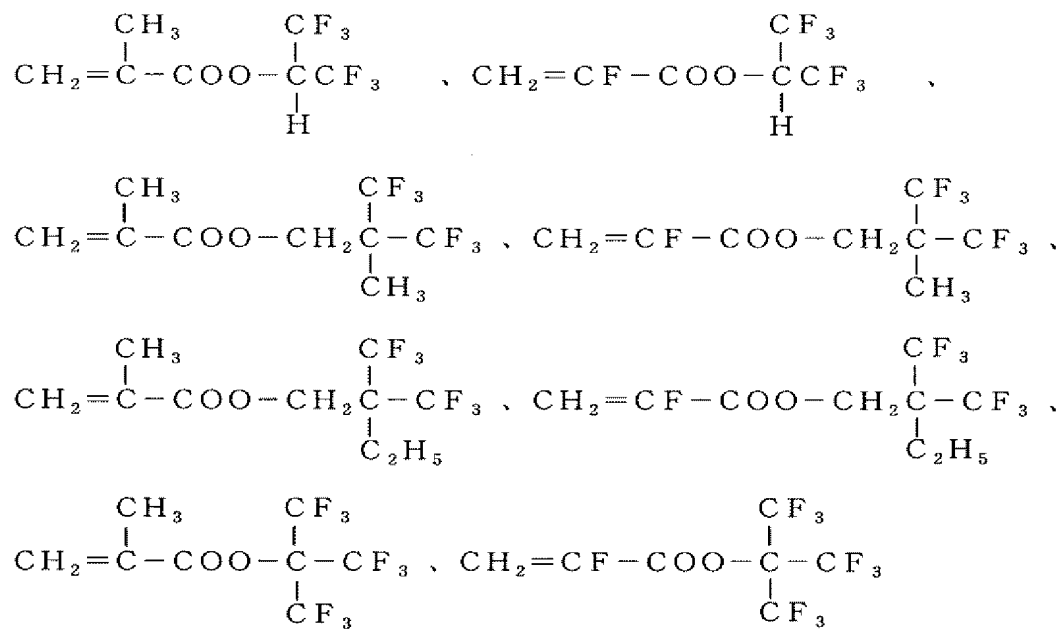
[0095] が好ましく挙げられ、なかでも



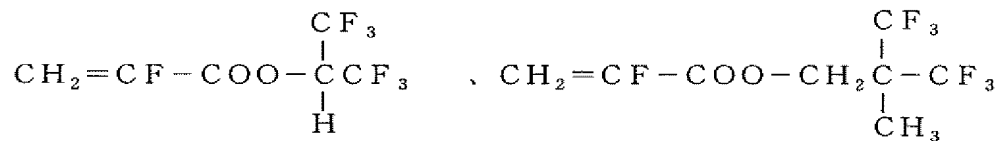
[0096] また、

(a1-ii) 分枝状の含フッ素アルキル基を有する単量体

[0097] [化27]



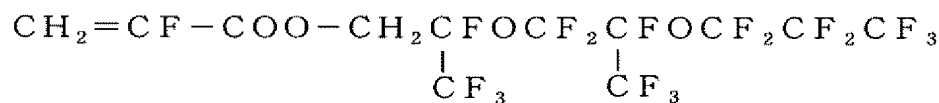
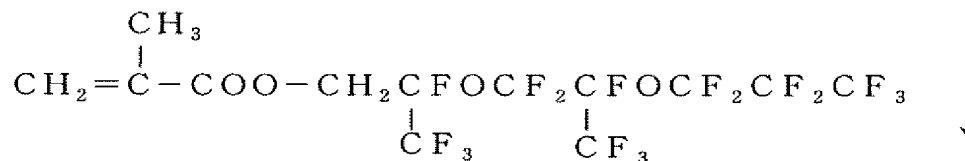
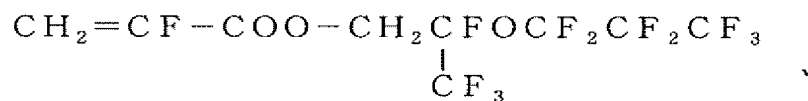
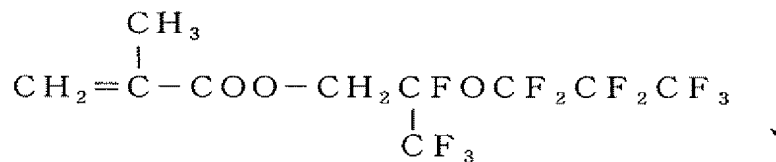
などが好ましく挙げられ、なかでも



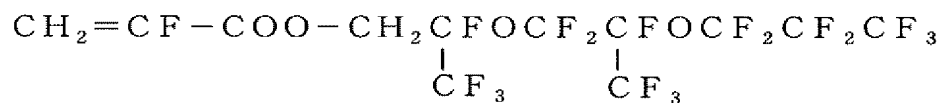
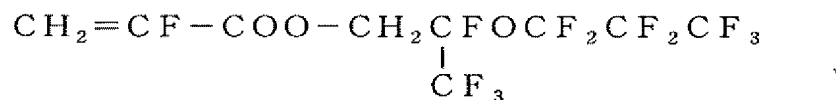
[0098] が特に好ましく挙げられる。

[0099] (a1-iii) エーテル結合を有する含フッ素アルキル基を側鎖にもつ単量体

[0100] [化28]



などが挙げられ、なかでも

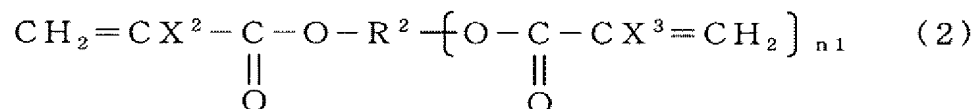


[0101] が特に好ましく挙げられる。

[0102] 本発明の光機能性光学材料に用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)は、含フッ素アクリレート(a1)由来の構造単位A1に加えて、多官能アクリレート(a2)由来の構造単位A2を有することを特徴とし、その多官能アクリレート(a2)由来の構造単位A2を導入することで、希土類金属化合物(B)との組成物からなる光機能性光学材料の発光(増幅)強度および発光(増幅)効率を大幅に向上させることができる。

[0103] 多官能アクリレート(a2)は、式(2)：

[0104] [化29]



[0105] (式中、 X^2 、 X^3 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; $n1$ は1〜6の整数;
 R^2 は炭素数1〜50の $(n1+1)$ 価の有機基)から選ばれる少なくとも1種である。

[0106] 式(2)の多官能アクリレートにおいて X^2 および X^3 はH、 CH_3 、F、 CF_3 またはCl、特に CH_3 、Fが好ましく、さらにはFが好ましい。

[0107] R^2 は、炭素数1〜50の $(n1+1)$ 価の有機基であり、具体的には、

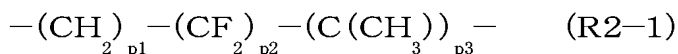
- (1) 直鎖状または分枝状のエーテル結合を有していてもよい $(n1+1)$ 価の有機基、
- (2) 芳香族環状構造を有する $(n1+1)$ 価の有機基、
- (3) 脂肪族環状(単環または多環)構造を有する $(n1+1)$ 価の有機基、
- (4) ウレタン結合を含む $(n1+1)$ 価の有機基

などが挙げられ、これら有機基において、炭素-水素結合を形成する水素原子の一部またはすべてがフッ素原子で置換されたものであってもよい。

[0108] まず、上記 R^2 のそれぞれの好ましい態様について、具体例を挙げて説明する。

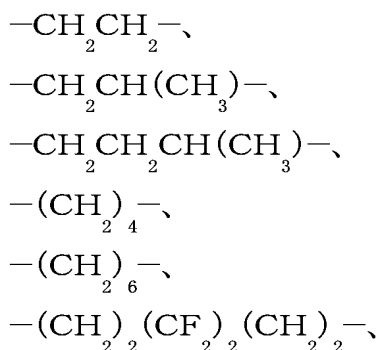
[0109] (1) 直鎖状または分枝状のエーテル結合を有していてもよい $(n1+1)$ 価の有機基:
 前記多官能アクリレート(a2)を示す式(2)における $n1=1$ のもの(二官能アクリレート)としては、たとえば

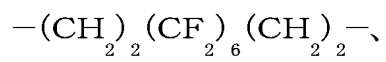
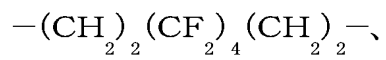
式(R2-1):



(式中、 $p1+p2+p3=1\sim 30$)で示される有機基が例示できる。

[0110] 具体例としては、

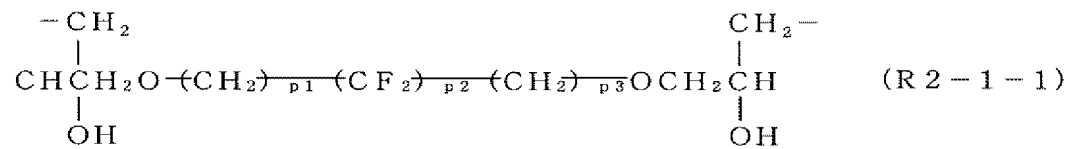




などがあげられる。

[0111] また、式(R2-1-1)：

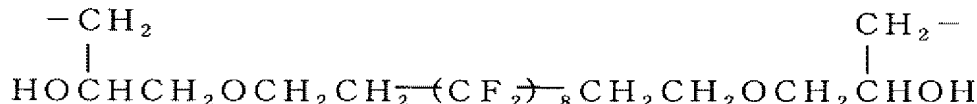
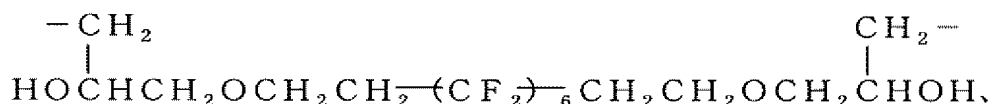
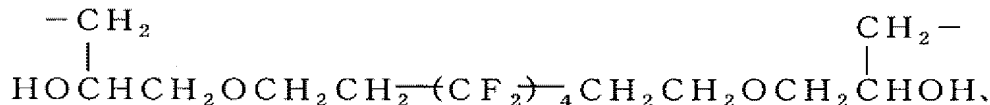
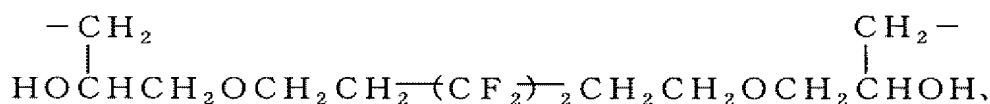
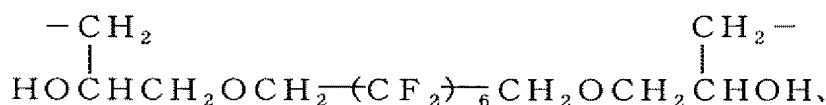
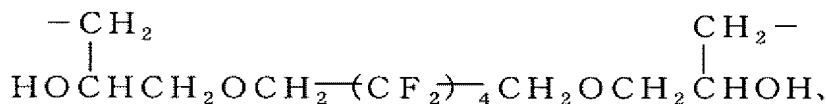
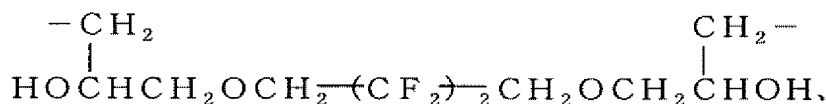
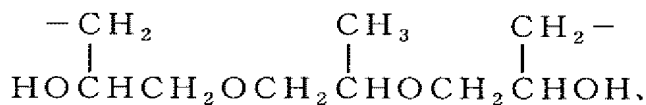
[0112] [化30]



[0113] (式中、p1、p2、p3は前記式(R2-1)と同じ)も挙げられる。

[0114] より具体的には、

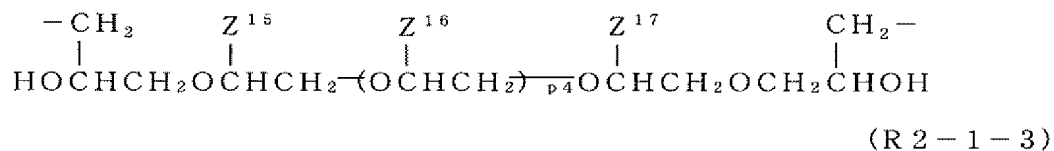
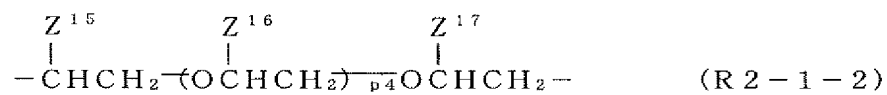
[0115] [化31]



[0116] などが好ましく挙げられる。

[0117] その他、式(R2-1-2)、(R2-1-3)：

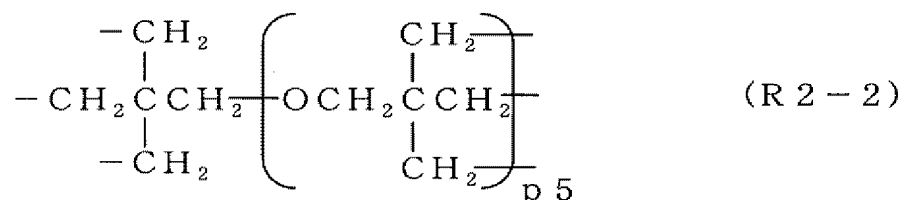
[0118] [化32]



[0119] (式中、 p_4 は0または1〜20の整数、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} は同じかまたは異なり、HまたはCH₃)なども挙げられる。

[0120] また、 $n_1=2$ 以上(三官能以上)のものとしては、式(R2-2)：

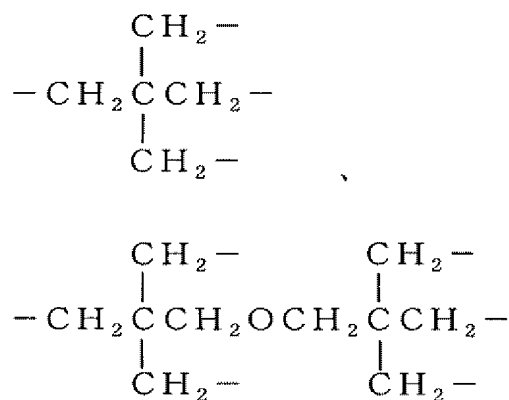
[0121] [化33]



[0122] (式中、 p_5 は0または1〜5の整数)があげられる。

[0123] 具体的には、

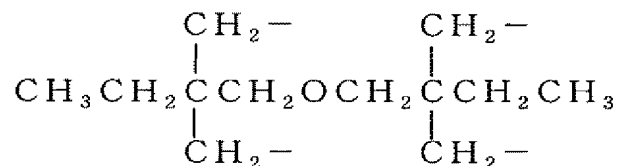
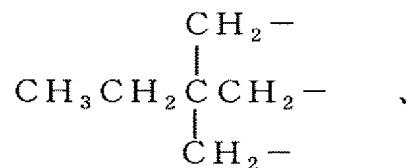
[0124] [化34]



[0125] などが挙げられる。

[0126] また、式(R2-2)以外のものとして、たとえば

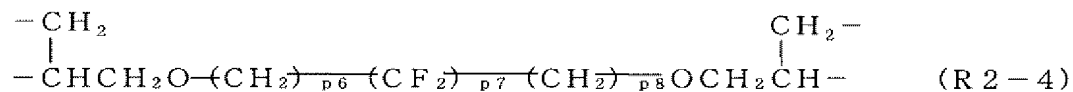
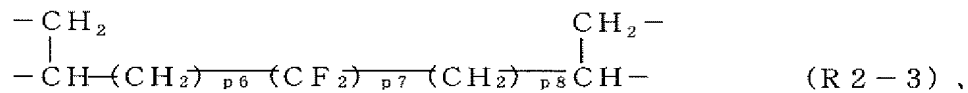
[0127] [化35]



[0128] などが挙げられる。

[0129] また、含フッ素アルキレン基を含むものとして、式(R2-3)、(R2-4)：

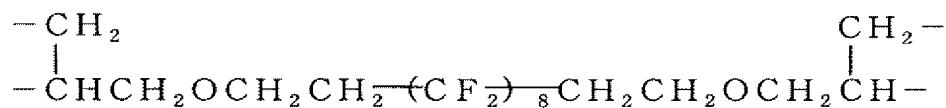
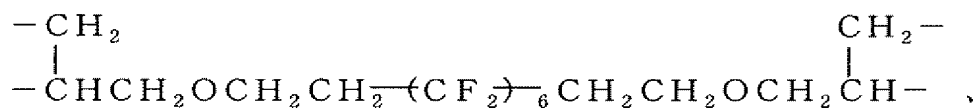
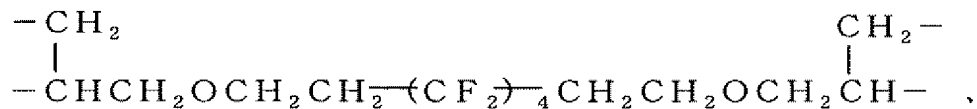
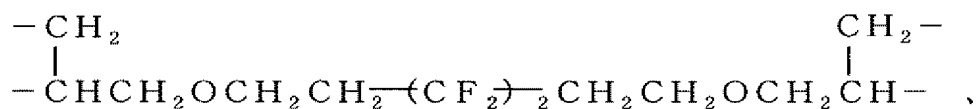
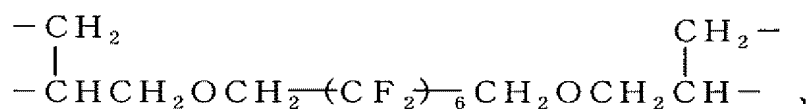
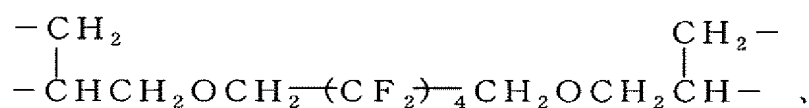
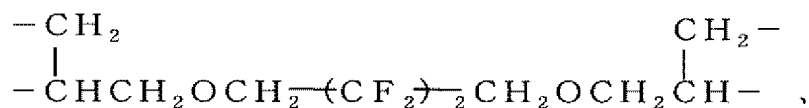
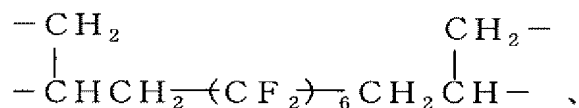
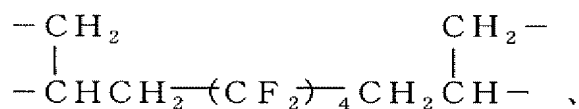
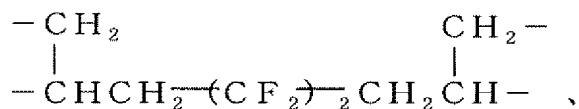
[0130] [化36]



[0131] (式中、p6、p8は同じかまたは異なり、1～10の整数;p7は1～30の整数)などが挙げられる。

[0132] 具体的には、

[0133] [化37]



[0134] などが好ましく挙げられる。

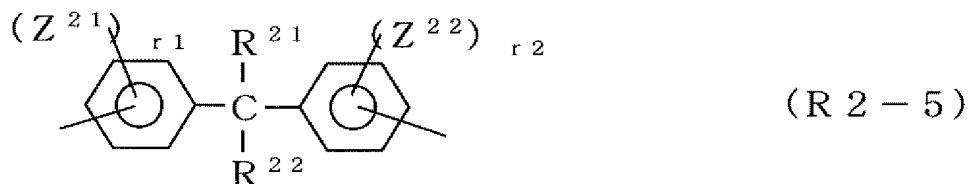
[0135] R^2 としてこれら例示の直鎖または分枝状のアルキレン基からなる二価以上の有機基は、重合体に柔軟性や弾性を付与できる点で好ましい。また、希土類金属化合物

(B)との相溶性に優れる点で好ましい。さらにフッ素原子を導入する際、高含有率で導入でき、発光(増幅)強度、発光(増幅)効率の点で有利となるため好ましい。

[0136] (2) 芳香族環状構造を含む $(n1+1)$ 価の有機基:

たとえば、式(R2-5):

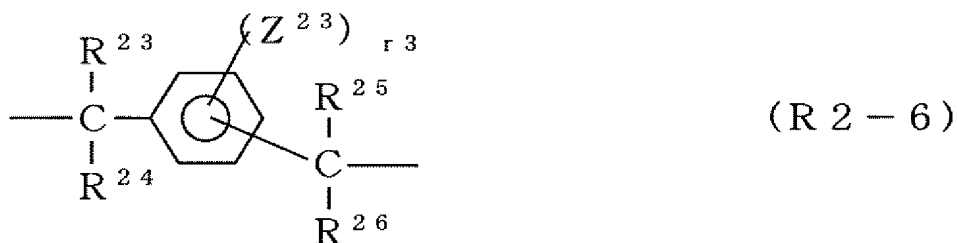
[0137] [化38]



[0138] (式中、 R^{21} および R^{22} は同じかまたは異なり、炭素数1〜5のアルキル基または炭素数1〜5の含フッ素アルキル基; Z^{21} および Z^{22} は同じかまたは異なり、炭素数1〜5のアルキル基、炭素数1〜5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; $r1$ および $r2$ は同じかまたは異なり、1〜4の整数)で表わされる部位を含む二価の有機基、

または式(R2-6):

[0139] [化39]

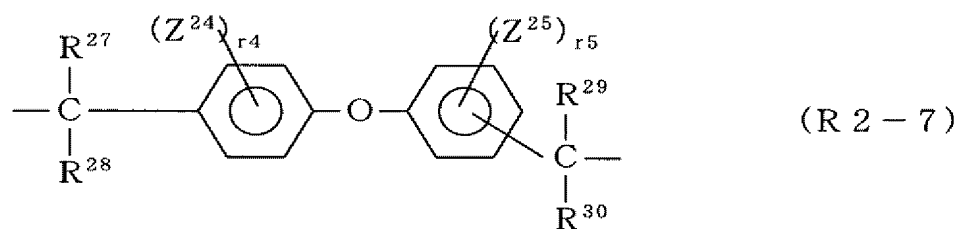


[0140] (式中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は同じかまたは異なり、炭素数1〜5のアルキル基または炭素数1〜5の含フッ素アルキル基; Z^{23} は炭素数1〜5のアルキル基、炭素数1〜5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; $r3$ は1〜4の整数)で表わされる部位を含む二価の有機基があげられる。

[0141] そのほか、つぎの式(R2-7)〜(R2-11)で表わされる部位を含む二価の有機基もあげられる。

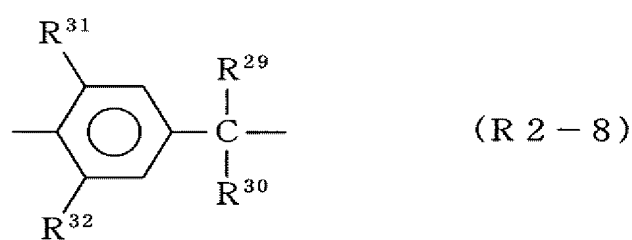
[0142] 式(R2-7):

[0143] [化40]



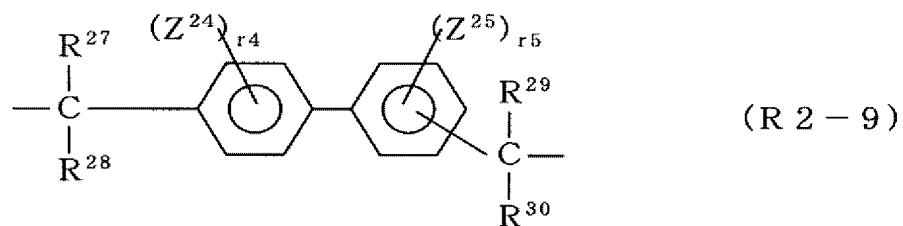
[0144] 式(R2-8):

[0145] [化41]



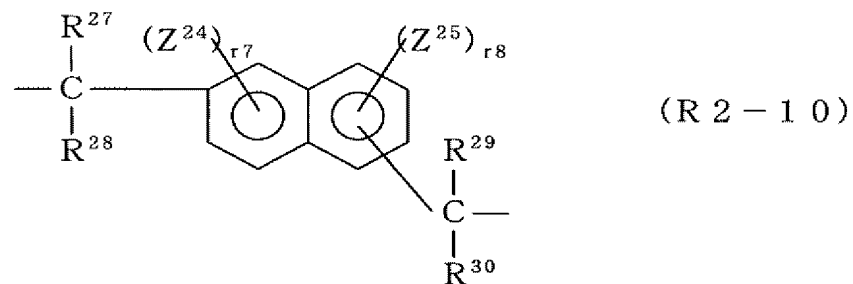
[0146] 式(R2-9)

[0147] [化42]



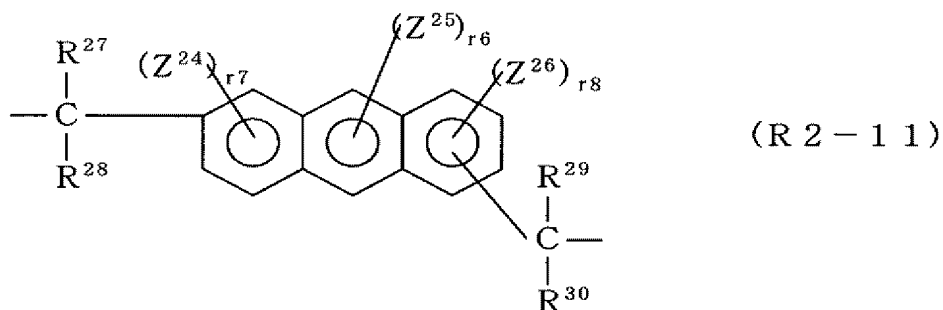
[0148] 式(R2-10):

[0149] [化43]



[0150] 式(R2-11):

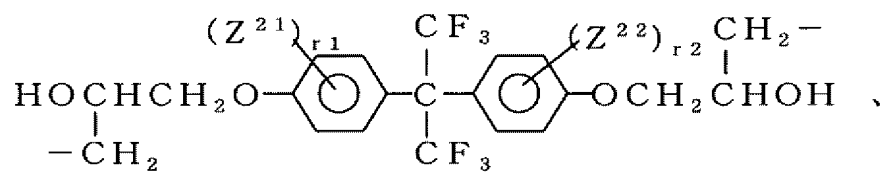
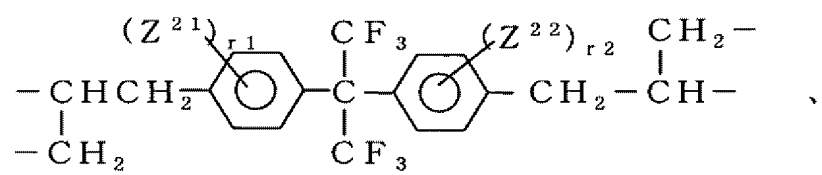
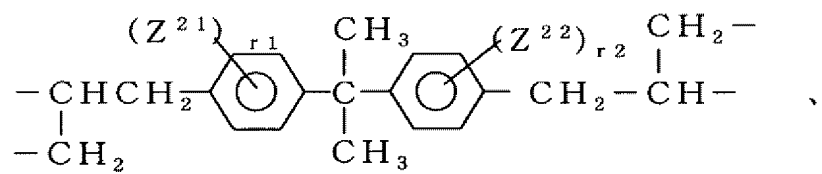
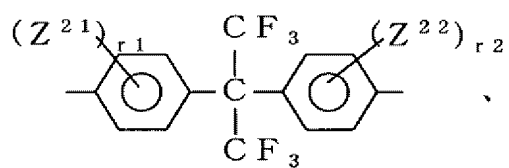
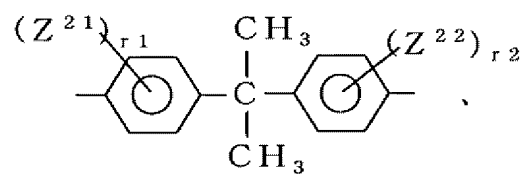
[0151] [化44]



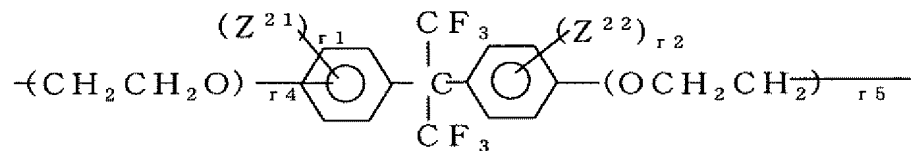
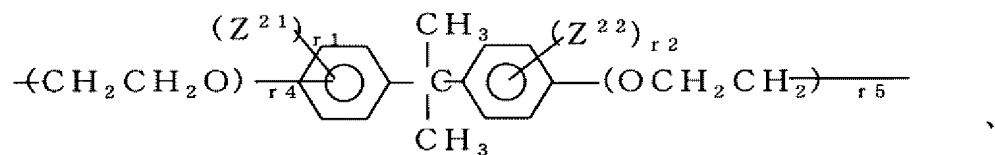
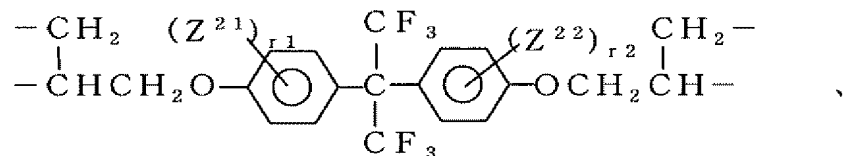
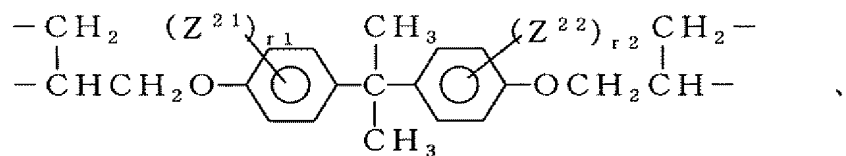
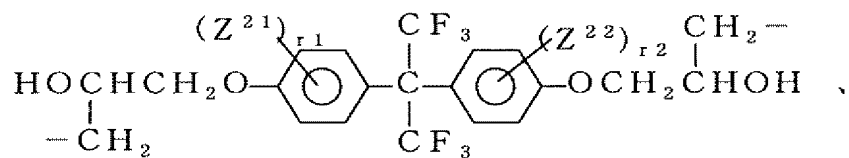
[0152] 上記式中、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} および R^{30} は同じかまたは異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5の含フッ素アルキル基； R^{31} および R^{32} は同じかまたは異なり、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の含フッ素アルキル基、水素原子； Z^{24} 、 Z^{25} および Z^{26} は同じかまたは異なり、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子； r_4 および r_5 は同じかまたは異なり、1～4の整数； r_6 は1～2の整数； r_7 および r_8 は同じかまたは異なり、1～3の整数であり、同じ符号であっても式が異なれば別異の基や整数をとりうる。

[0153] 式(R2-5)の具体例としては、

[0154] [化45]



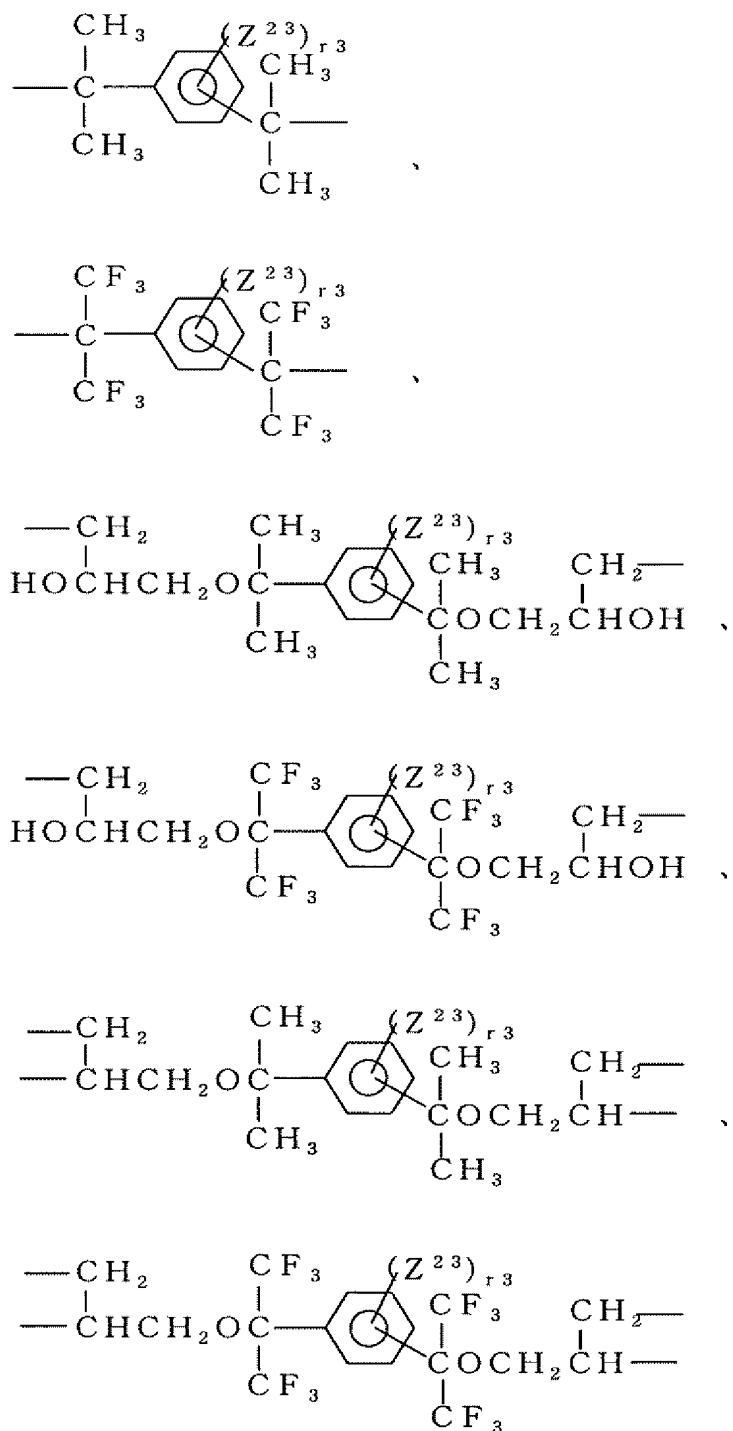
[0155] [化46]



[0156] (式中、 r_4 、 r_5 は同じかまたは異なり、1～10の整数; Z^{21} 、 Z^{22} 、 r_1 、 r_2 は前記式(R2-5)と同じ)などが好ましく挙げられる。

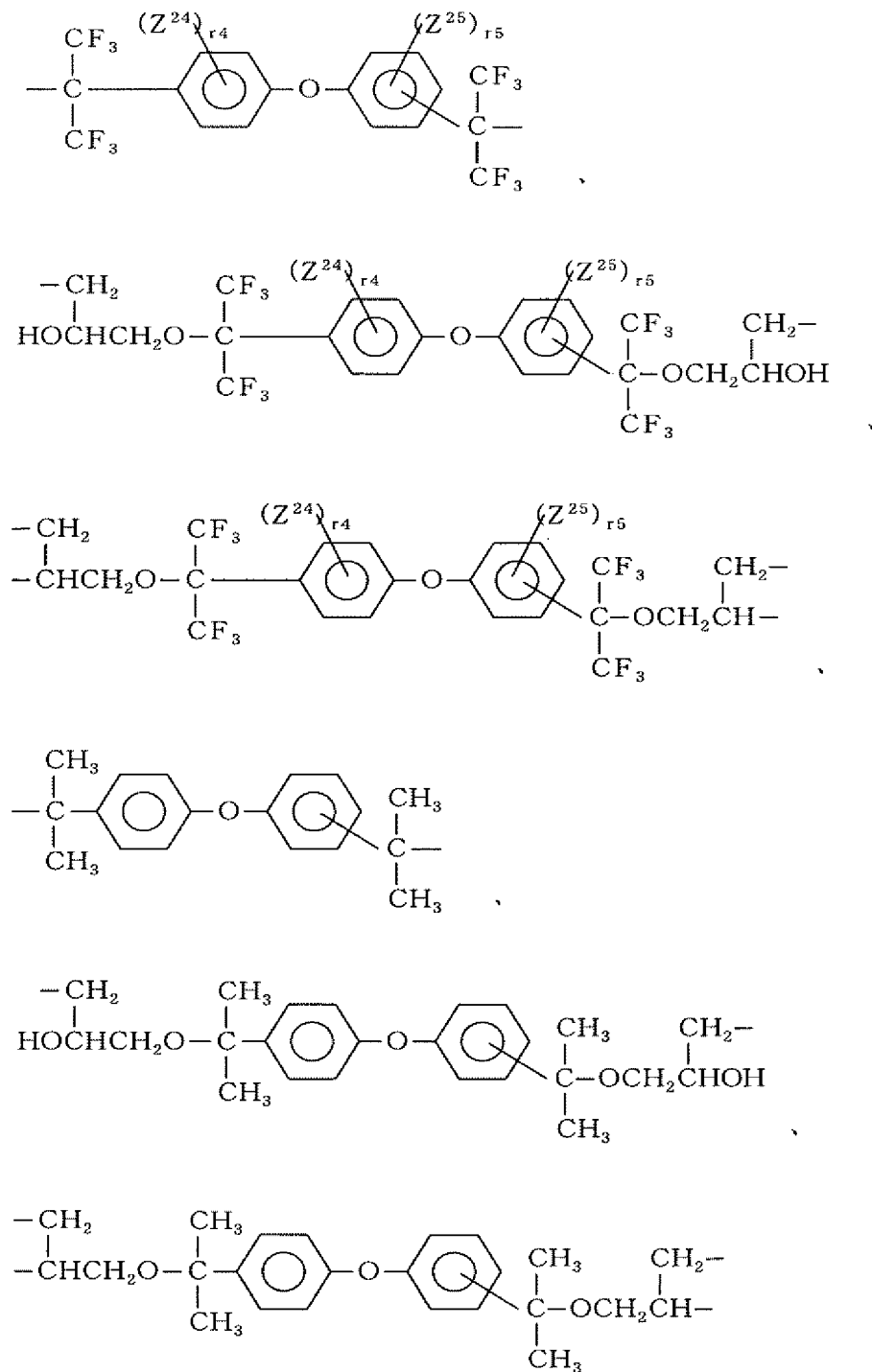
[0157] (R2-6)の具体例としては、

[0158] [化47]

[0159] (式中、 Z^{23} 、 $r3$ は前記式(R2-6)と同じ)などが好ましく挙げられる。

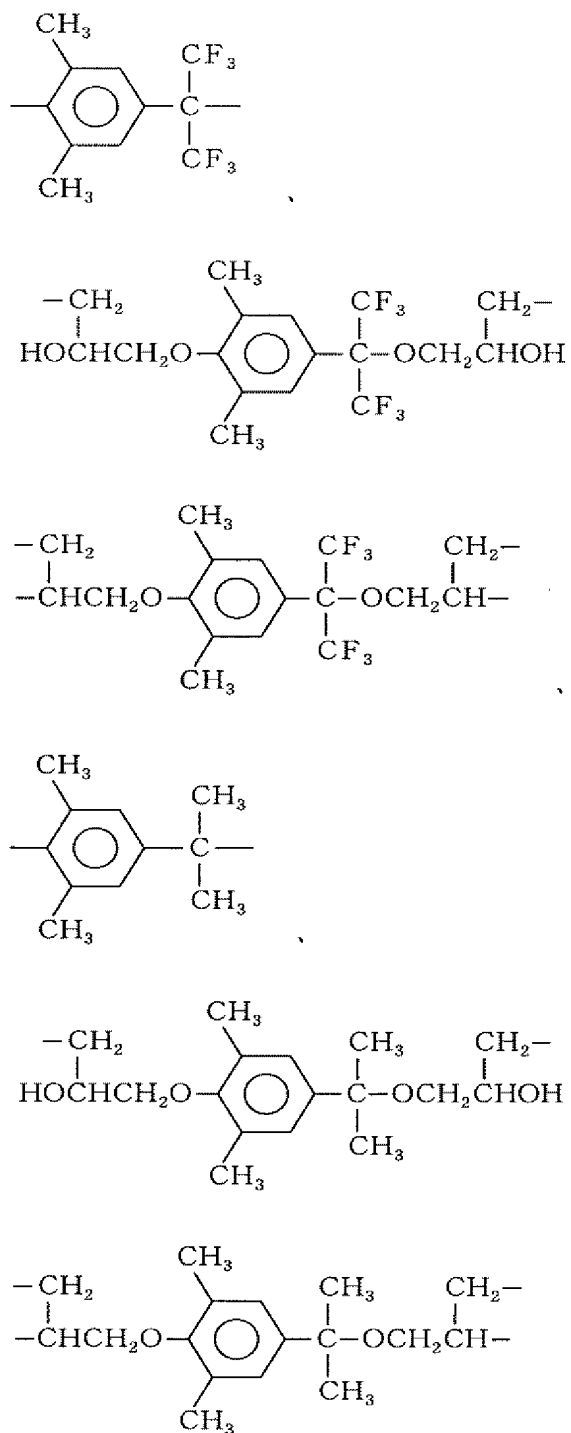
[0160] 式(R2-7)の具体例としては、

[0161] [化48]

[0162] (式中、 Z^{24} 、 Z^{25} 、 r_4 および r_5 は前記式(R2-7)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0163] 式(R2-8)の具体例としては、

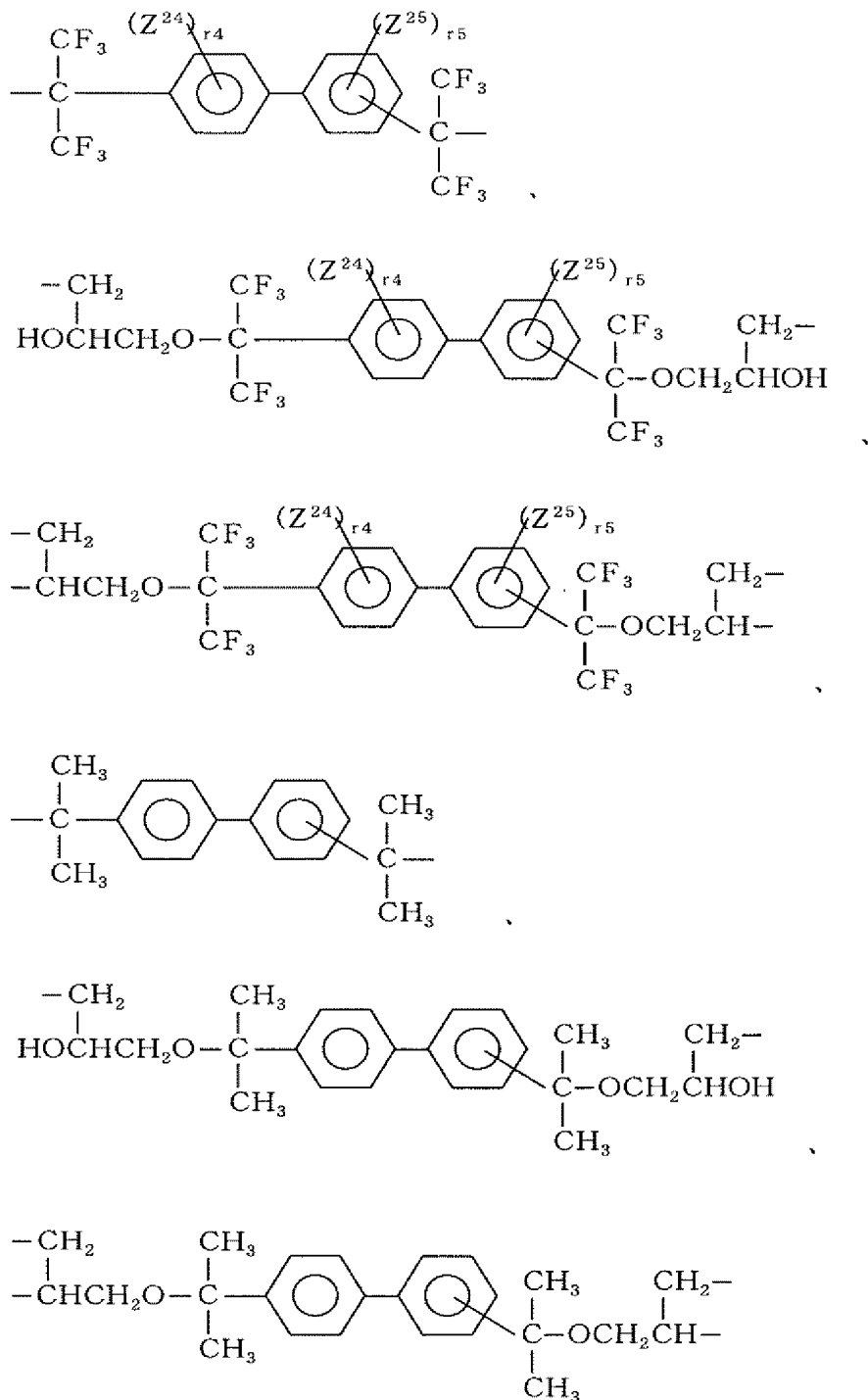
[0164] [化49]



[0165] などが好ましく挙げられる。

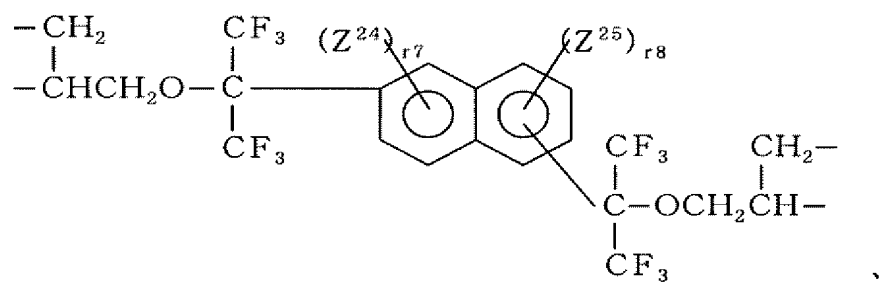
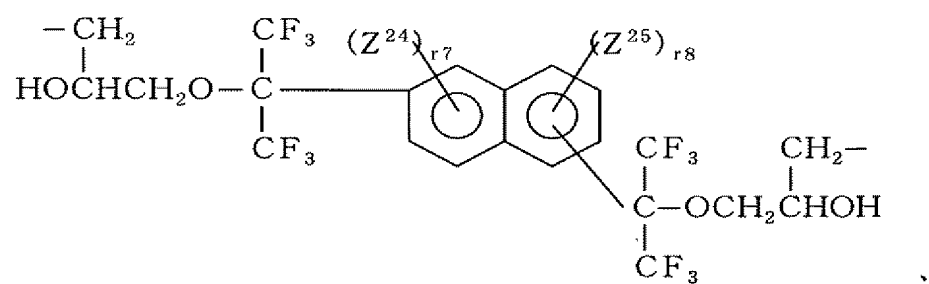
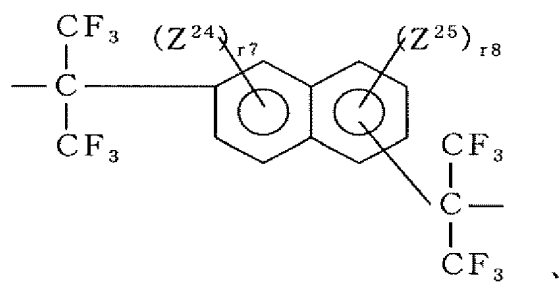
[0166] 式(R2-9)の具体例としては、

[0167] [化50]

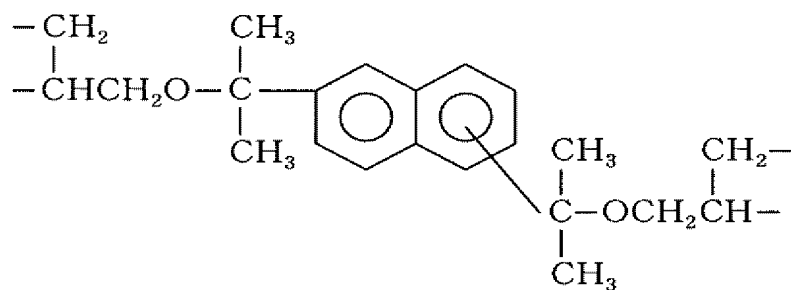
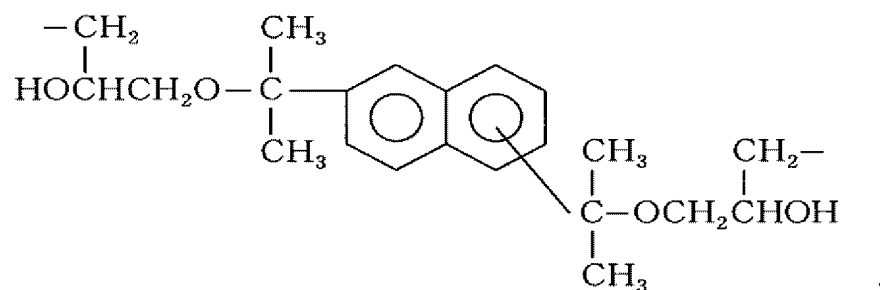
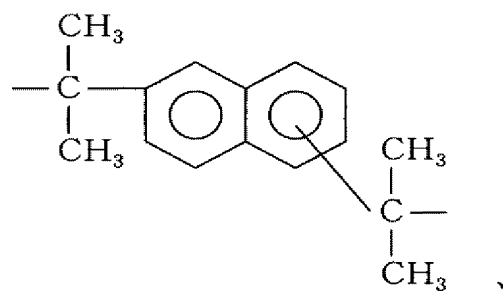
[0168] (式中、 Z^{24} 、 Z^{25} 、 $r4$ および $r5$ は前記式(R2-9)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0169] 式(R2-10)の具体例としては、

[0170] [化51]

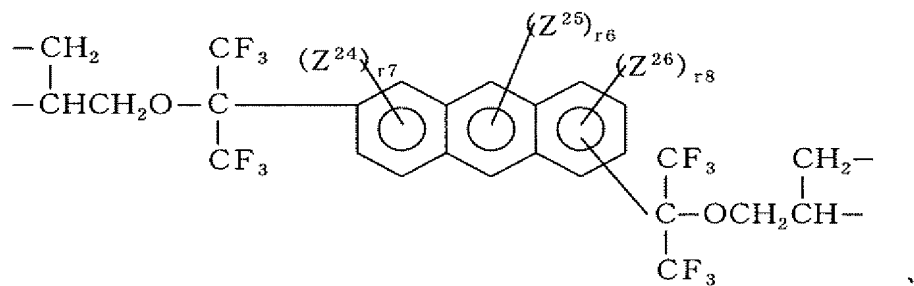
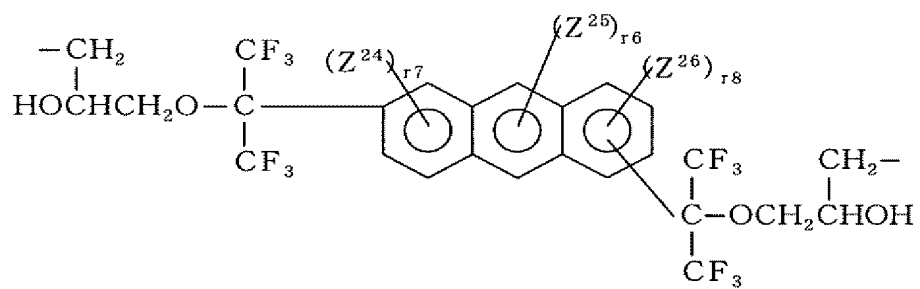
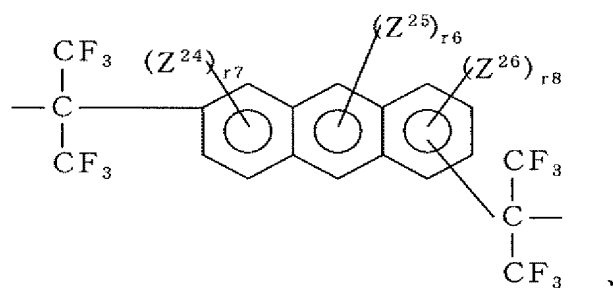


[0171] [化52]

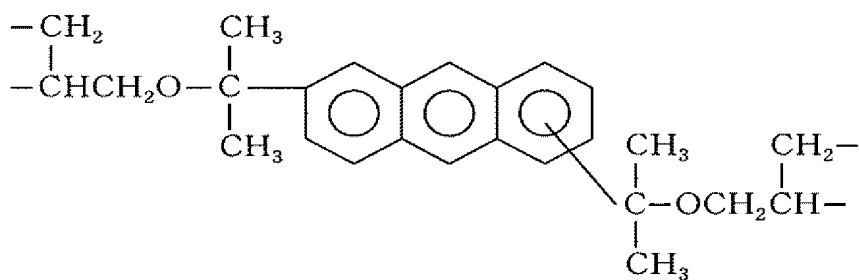
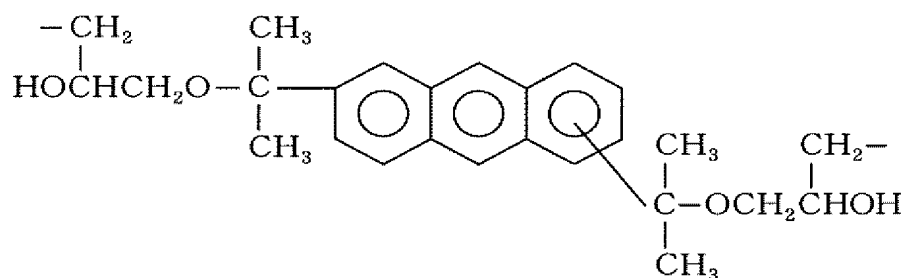
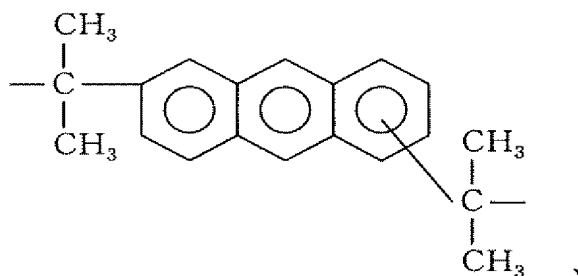
[0172] (式中、 Z^{24} 、 Z^{25} 、 $r7$ および $r8$ は前記式(R2-10)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0173] 式(R2-11)の具体例としては、

[0174] [化53]



[0175] [化54]



[0176] (式中、 Z^{24} 、 Z^{25} 、 Z^{26} 、 r_6 、 r_7 および r_8 は前記式(R2-11)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0177] Z^{21} 、 Z^{22} 、 Z^{23} 、 Z^{24} 、 Z^{25} および Z^{26} の具体例としては、たとえば水素原子、フッ素原子、メチル基などが例示できる。

[0178] これらの芳香族環状構造を有する二価以上の有機基は、耐熱性と機械的特性に優れる点で好ましく、ガラス転移点を高く設定でき、その結果、発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を向上できる点で好ましい。

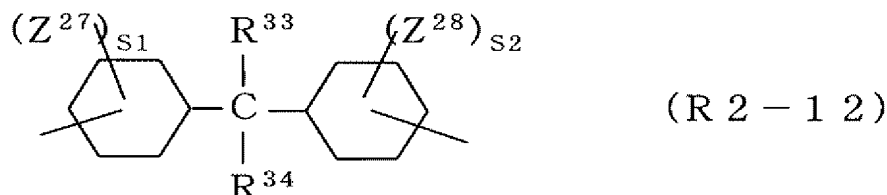
[0179] なかでもフッ素原子を有するものが、通信用の光増幅時において、近赤外領域の光に対して透明性が高い点で好ましい。また、フッ素原子の導入は、さらに発光効率

、増幅効率において効果的に作用するため好ましい。

[0180] (3) 脂肪族環状(単環または多環)構造を有する(n1+1)価の有機基:

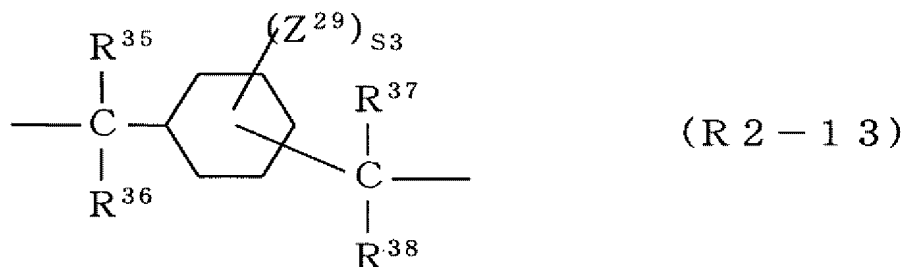
具体的には、式(R2-12):

[0181] [化55]



[0182] (式中、 R^{33} および R^{34} は同じかまたは異なり、炭素数1〜5のアルキル基または炭素数1〜5の含フッ素アルキル基; Z^{27} および Z^{28} は同じかまたは異なり、炭素数1〜5のアルキル基、炭素数1〜5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; s_1 および s_2 は同じかまたは異なり、1〜4の整数)で表わされる部位を含む二価の有機基、または式(R2-13):

[0183] [化56]

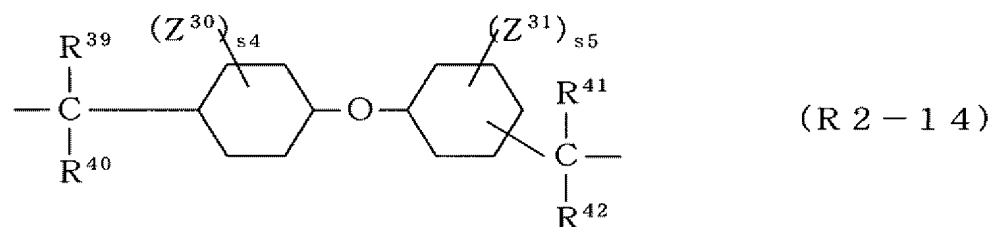


[0184] (式中、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} および R^{38} は同じかまたは異なり、炭素数1〜5のアルキル基または炭素数1〜5の含フッ素アルキル基; Z^{29} は炭素数1〜5のアルキル基、炭素数1〜5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子; s_3 は1〜4の整数)で表わされる部位を含む二価の有機基があげられる。

[0185] そのほか、つぎの式(R2-14)〜(R2-18)で表わされる部位を含む二価の有機基もあげられる。

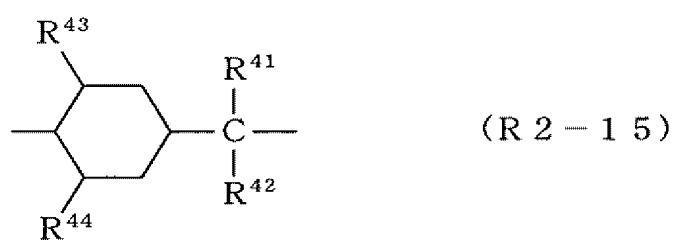
[0186] 式(R2-14):

[0187] [化57]



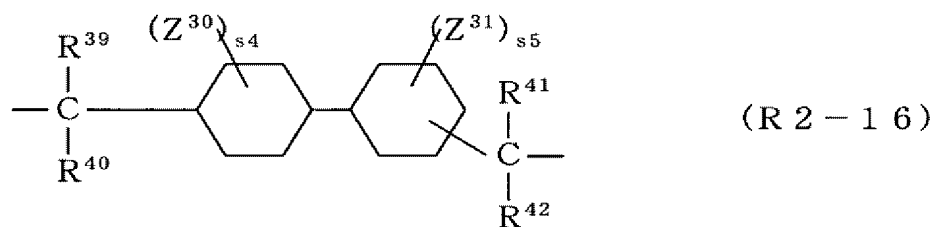
[0188] 式(R2-15):

[0189] [化58]



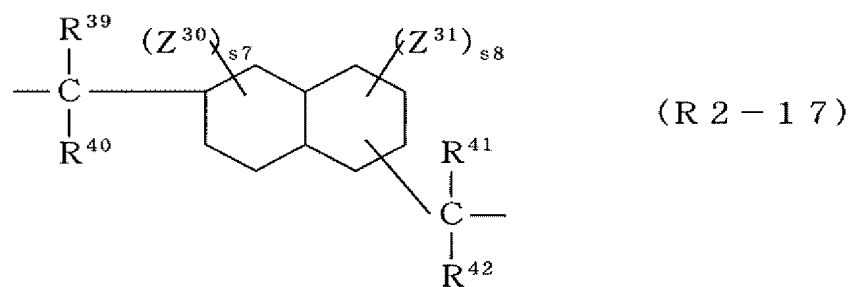
[0190] 式(R2-16):

[0191] [化59]



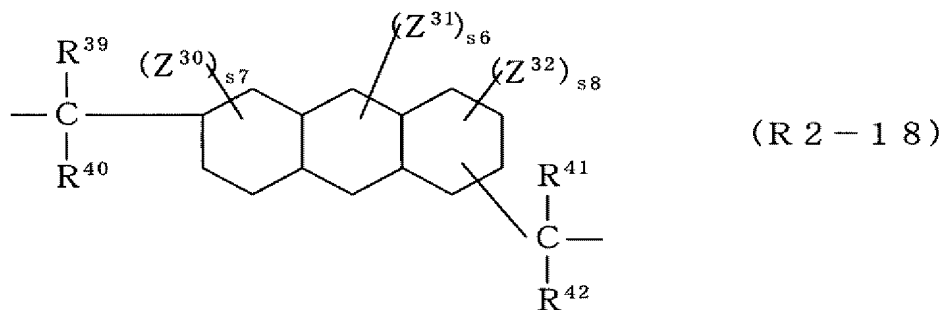
[0192] 式(R2-17):

[0193] [化60]



[0194] 式(R2-18):

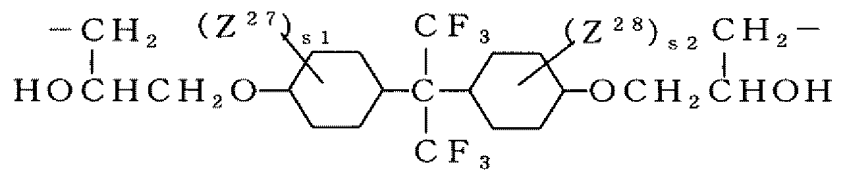
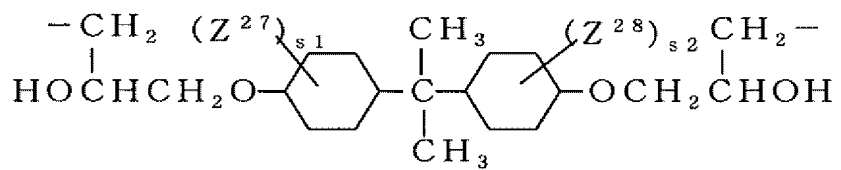
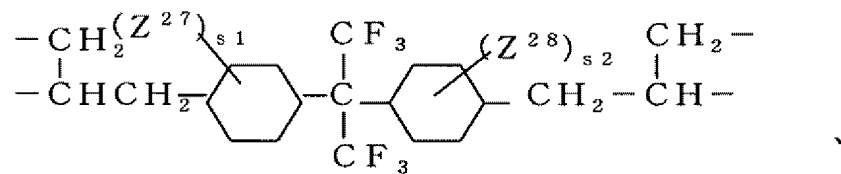
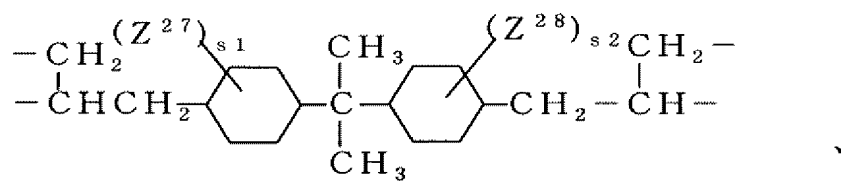
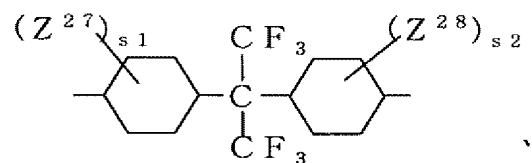
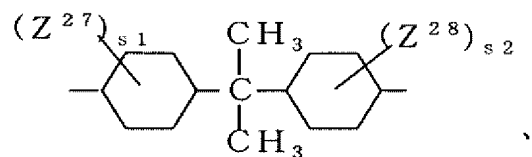
[0195] [化61]



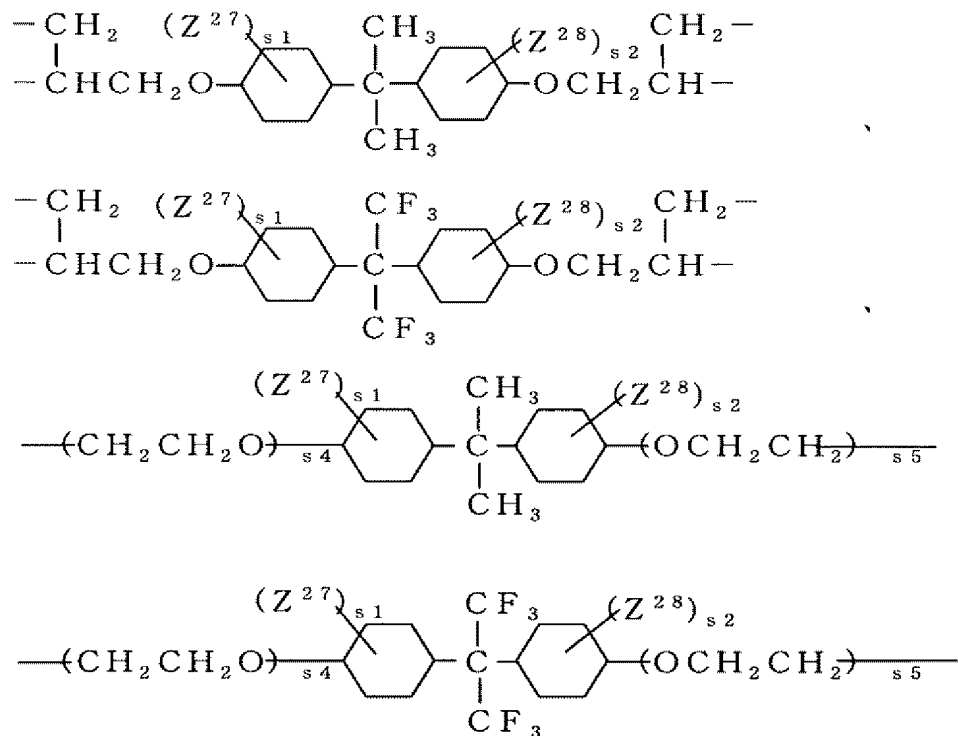
[0196] 上記式中、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} および R^{42} は同じかまたは異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～5の含フッ素アルキル基； R^{43} および R^{44} は同じかまたは異なり、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の含フッ素アルキル基、水素原子； Z^{30} 、 Z^{31} および Z^{32} は同じかまたは異なり、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5の含フッ素アルキル基、官能基、水素原子またはハロゲン原子； s_4 および s_5 は同じかまたは異なり、1～4の整数； s_6 は1～2の整数； s_7 および s_8 は同じかまたは異なり、1～3の整数であり、同じ符号であっても式が異なれば別異の基や整数をとりうる。

[0197] 式(R2-12)の具体例としては、

[0198] [化62]



[0199] [化63]

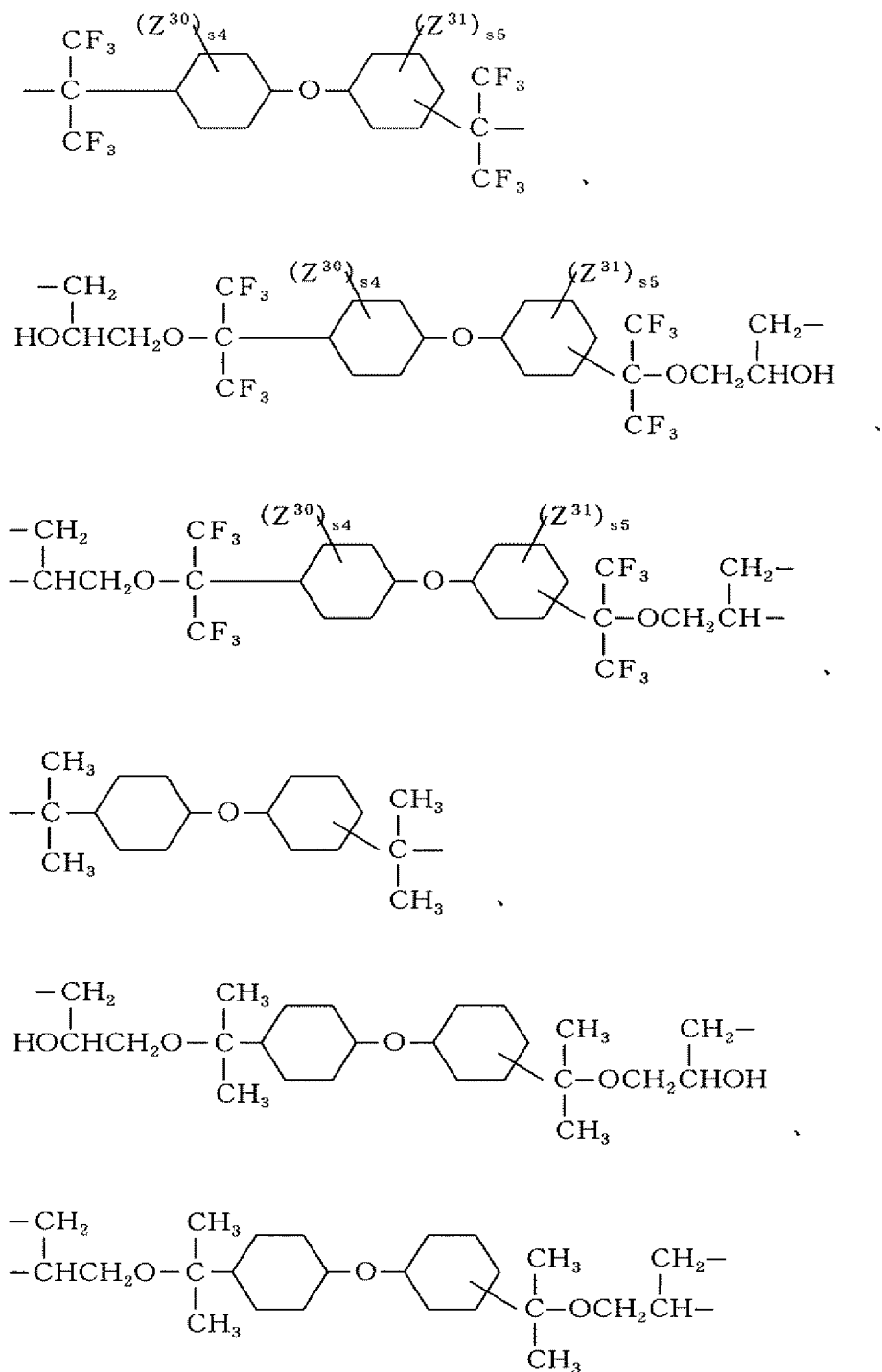


[0200] (式中、s4、s5は同じかまたは異なり、1～10の整数； Z^{27} 、 Z^{28} 、s1、s2は前記式(R2-12)と同じ)

などが好ましく挙げられる。

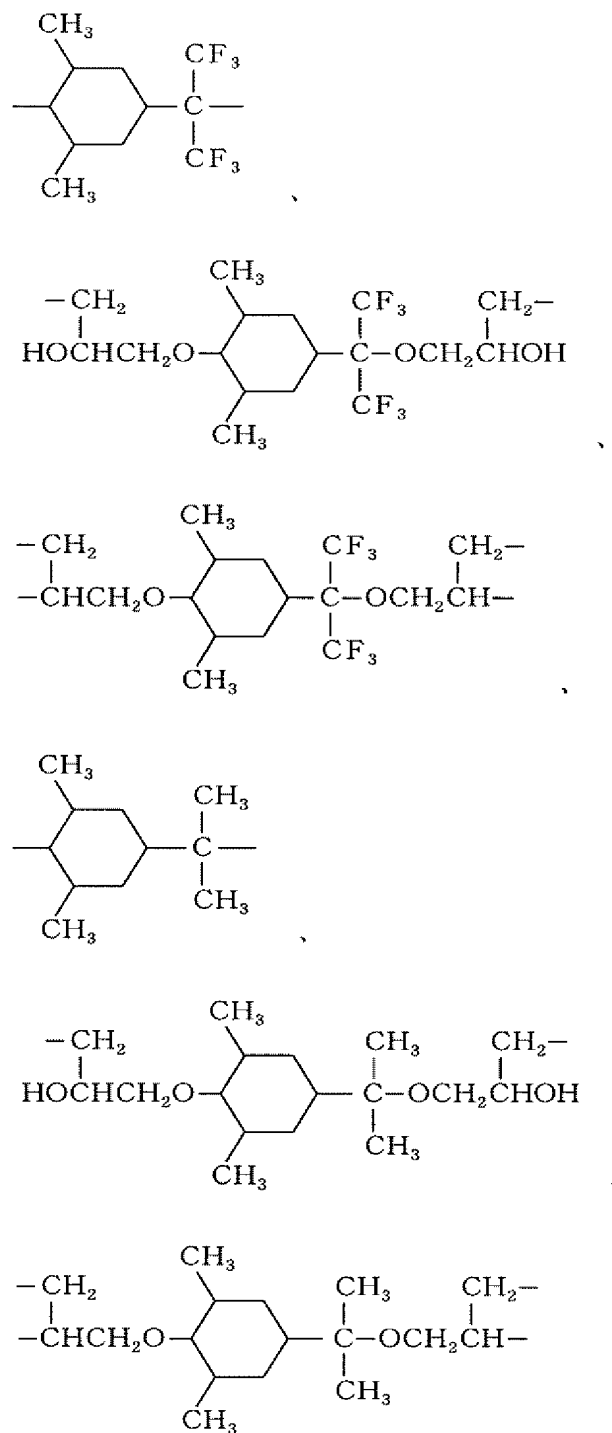
[0201] (R2-13)の具体例としては、

[0205] [化65]

[0206] (式中、 Z^{30} 、 Z^{31} 、 s_4 および s_5 は前記式(R2-14)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0207] 式(R2-15)の具体例としては、

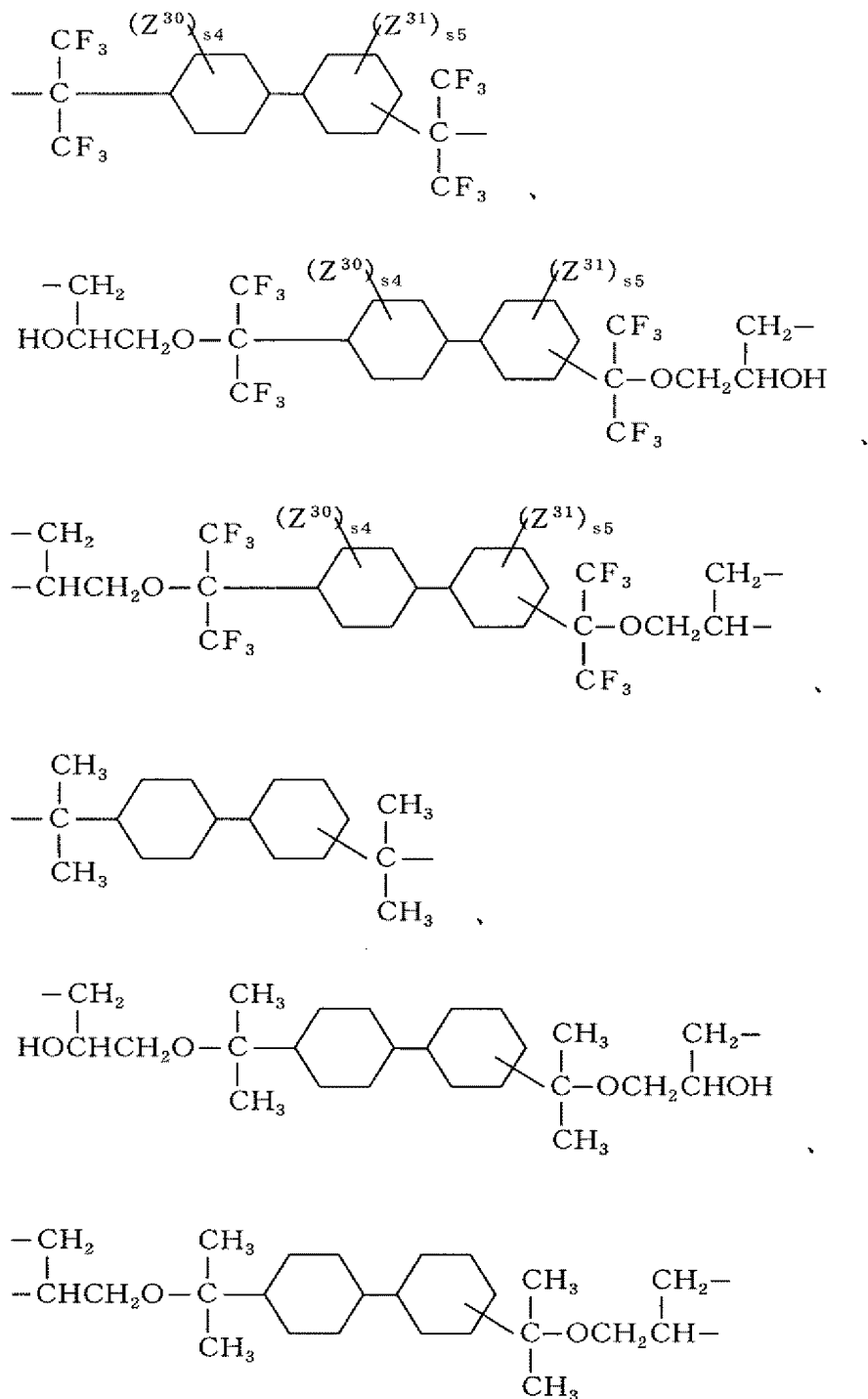
[0208] [化66]



[0209] などが好ましく挙げられる。

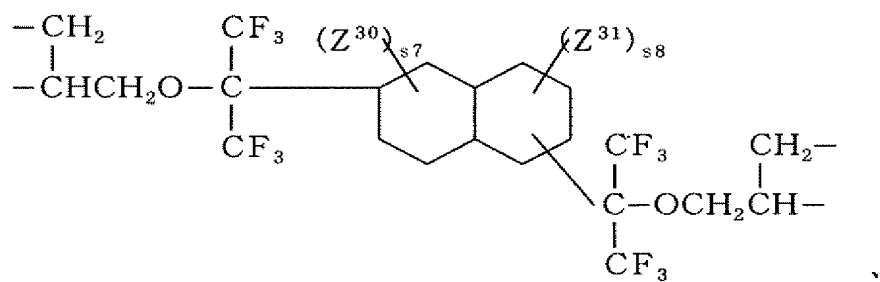
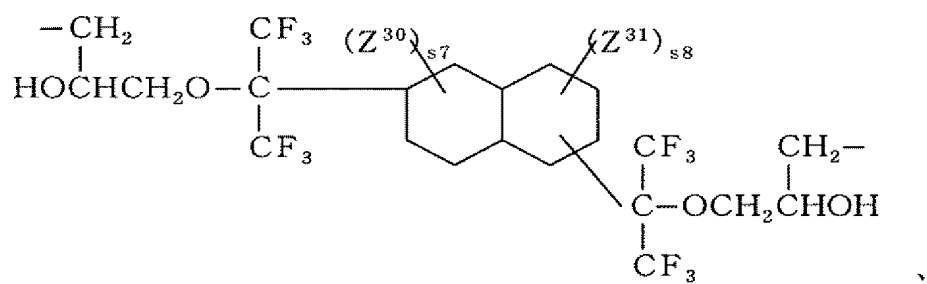
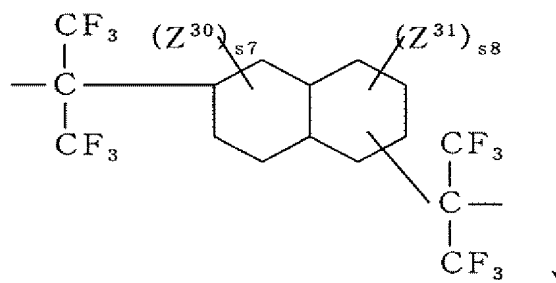
[0210] 式(R2-16)の具体例としては、

[0211] [化67]

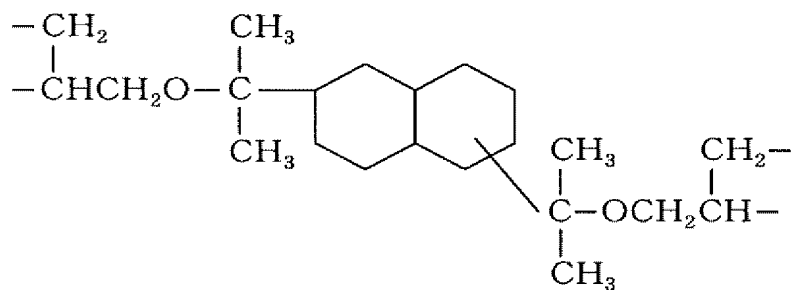
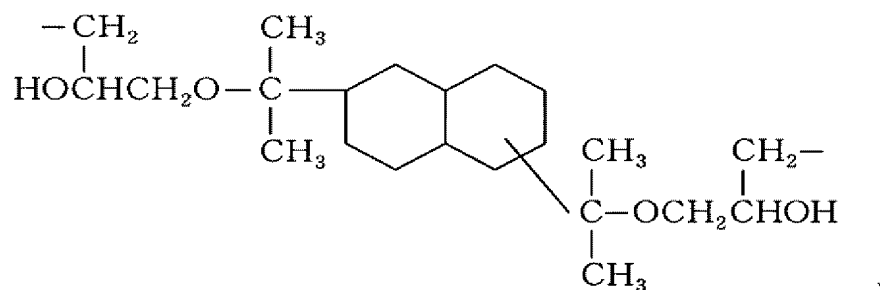
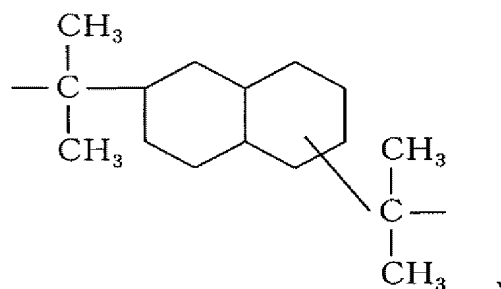
[0212] (式中、 Z^{30} 、 Z^{31} 、 s_4 および s_5 は前記式(R2-16)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0213] 式(R2-17)の具体例としては、

[0214] [化68]



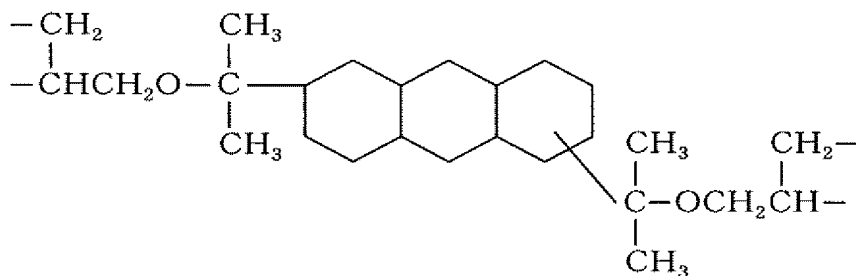
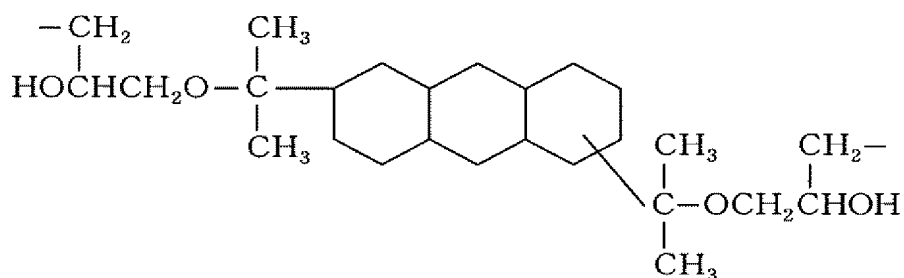
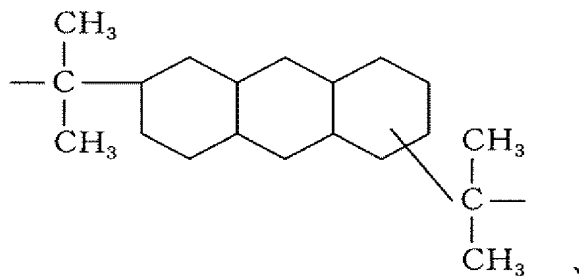
[0215] [化69]



[0216] (式中、Z³⁰、Z³¹、s7およびs8は前記式(R2-17)と同じ)などが好ましく挙げられる。

[0217] 式(R2-18)の具体例としては、

[0219] [化71]



[0220] (式中、 Z^{30} 、 Z^{31} 、 Z^{32} 、 s_6 、 s_7 および s_8 は前記式(R2-18)と同じ)などが好ましく挙げられる。

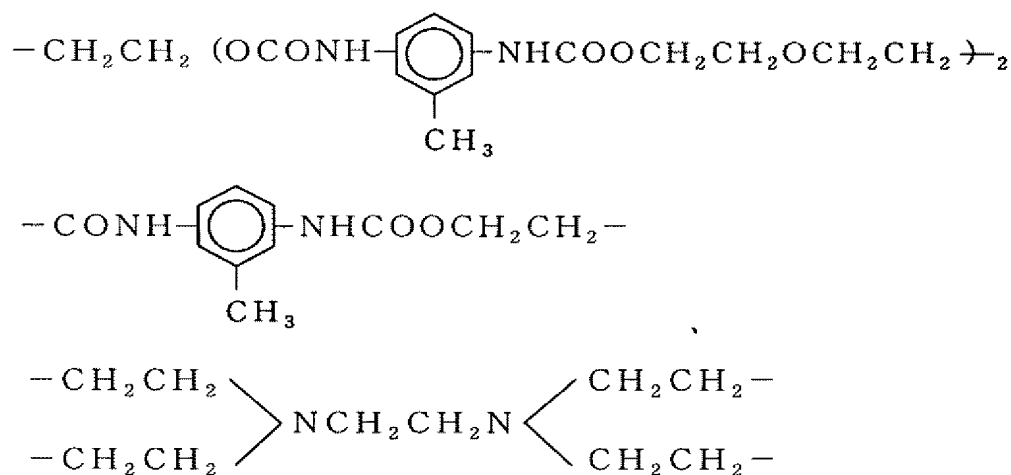
[0221] Z^{27} 、 Z^{28} 、 Z^{29} 、 Z^{30} 、 Z^{31} および Z^{32} の具体例としては、たとえば水素原子、フッ素原子、メチル基などが例示できる。

[0222] これらの脂肪族環状構造を有する二価以上の有機基は、ガラス転移温度を高く設定でき、耐熱性、機械的特性に優れる点で好ましい。また、発光の励起光に通常に用いられる紫外光に対して、透明性が高い点で好ましく、結果的に発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を向上できるため特に好ましい。また、耐紫外線性にも優れる点で好ましい。

[0223] なかでもフッ素原子を有するものが、通信用の光増幅時において、近赤外領域の光に対して透明性が高い点で好ましい。また、フッ素原子の導入は、さらに発光効率、増幅効率において効果的に作用するため好ましい。

[0224] (4)ウレタン結合を含む(n1+1)価の有機基
具体的には、

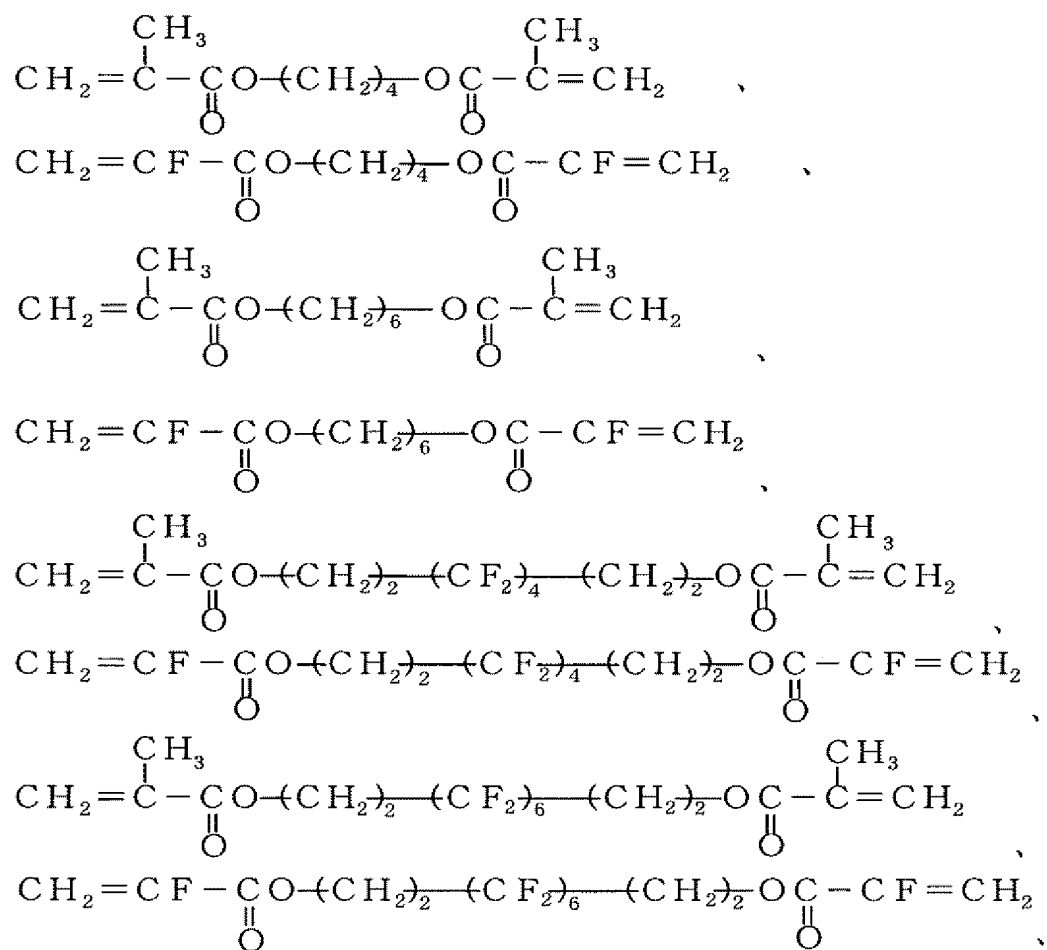
[0225] [化72]



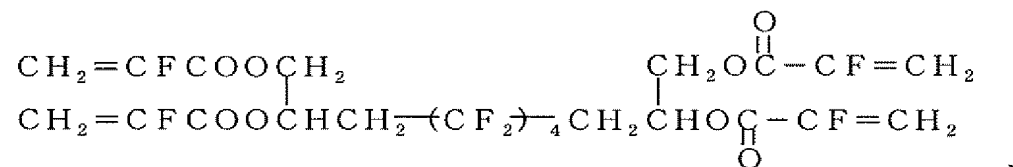
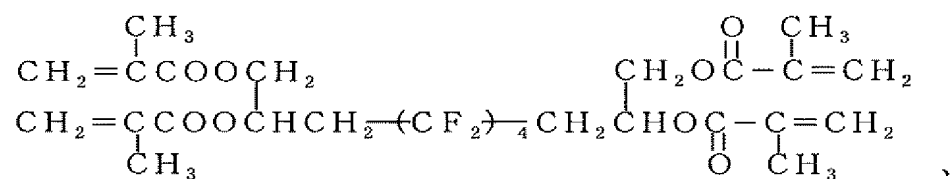
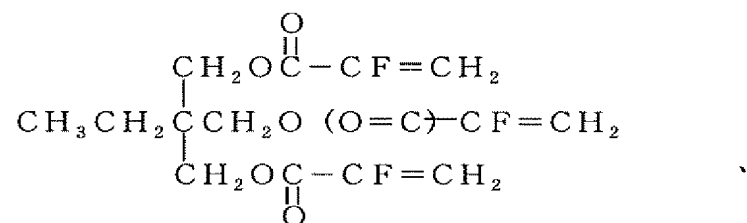
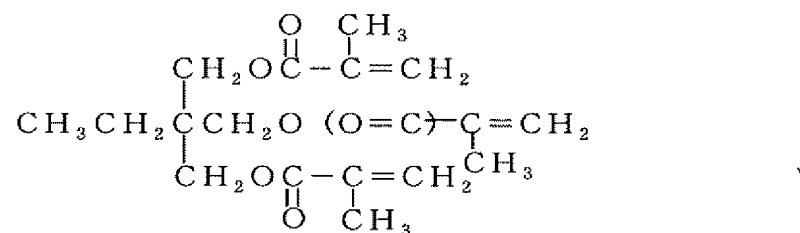
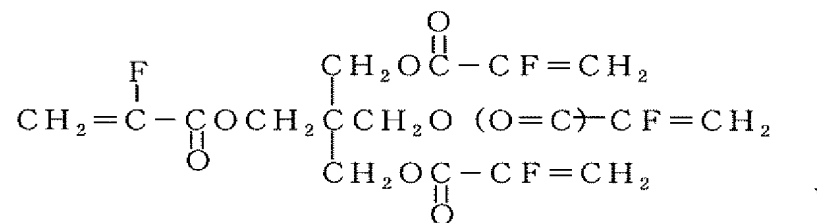
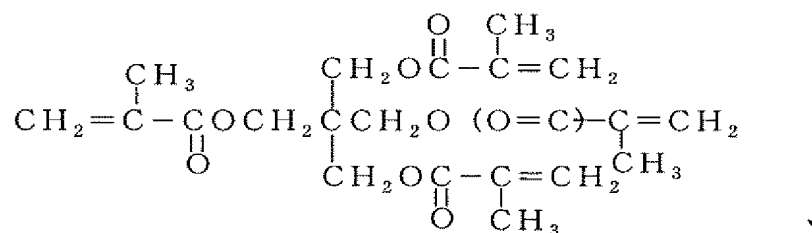
[0226] などの有機基が挙げられる。

[0227] 以上にR²を中心に説明したが、式(2)で示される多官能アクリレート(a2)の具体例としては次のものが例示できる。

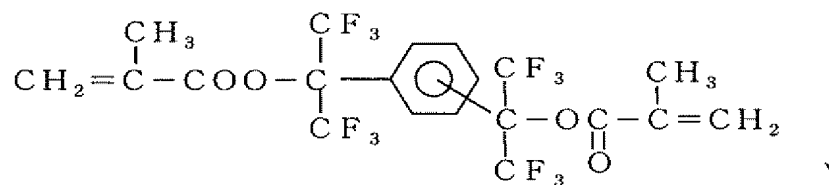
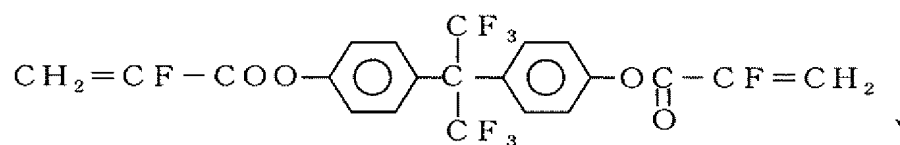
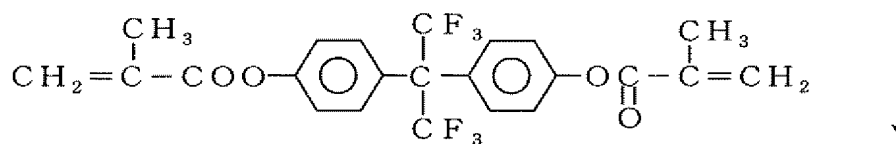
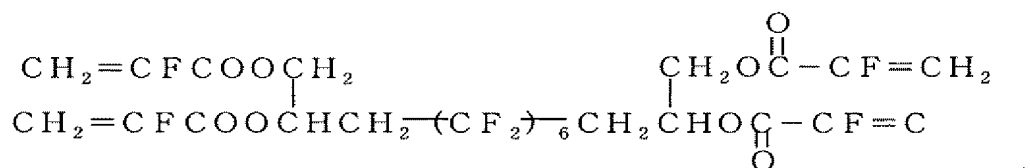
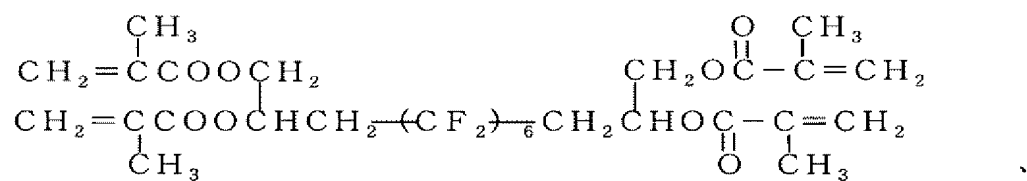
[0228] [化73]



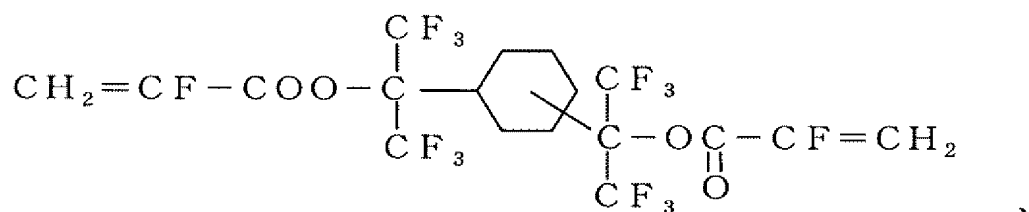
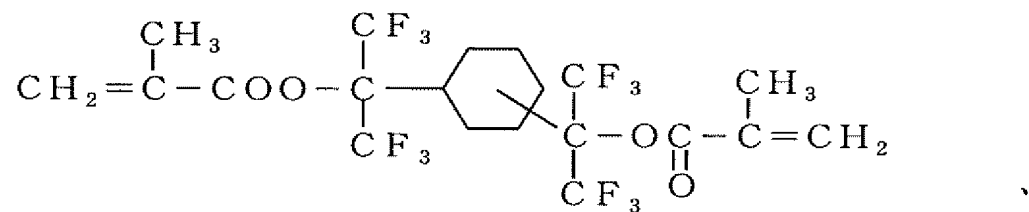
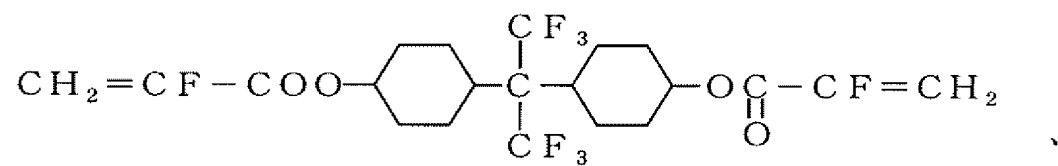
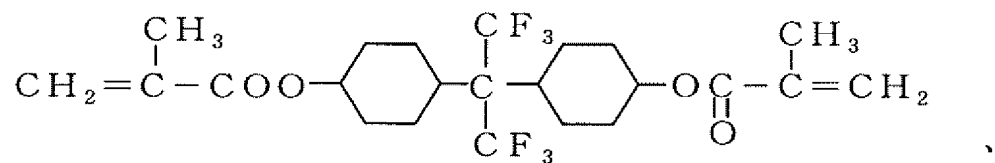
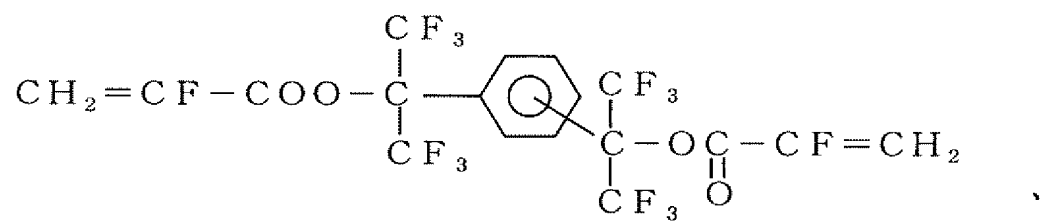
[0229] [化74]



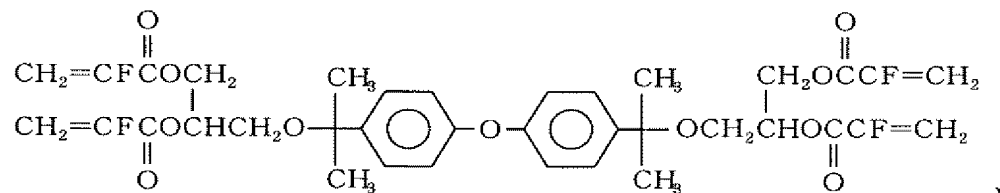
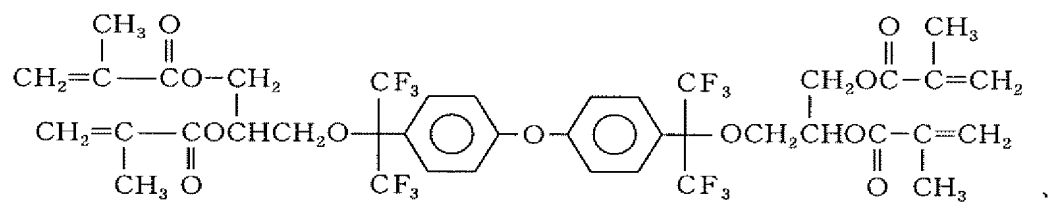
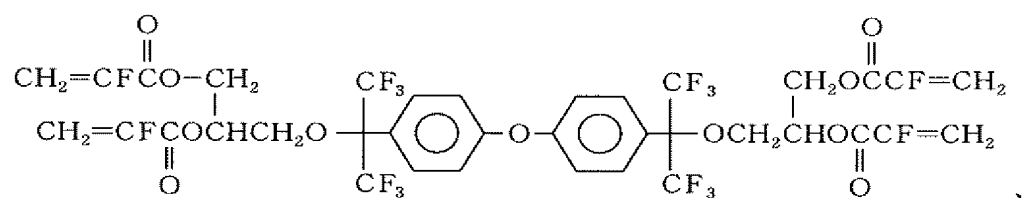
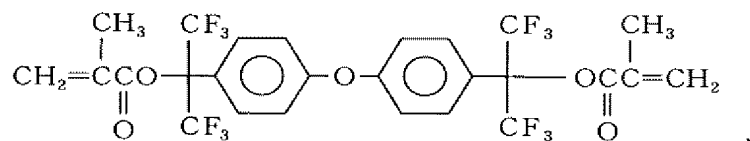
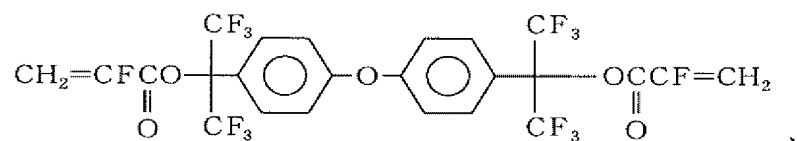
[0230] [化75]



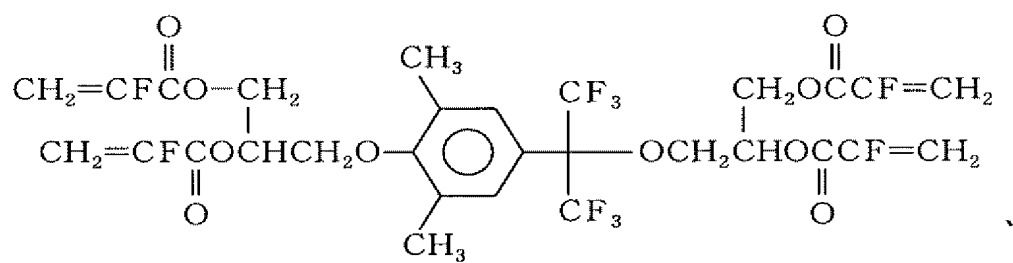
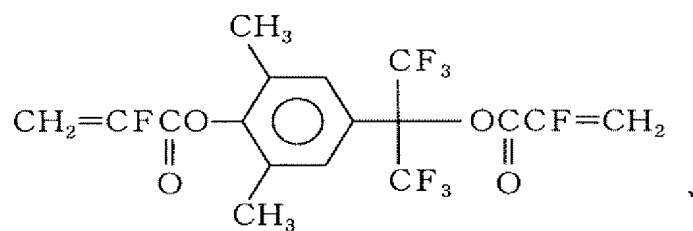
[0231] [化76]



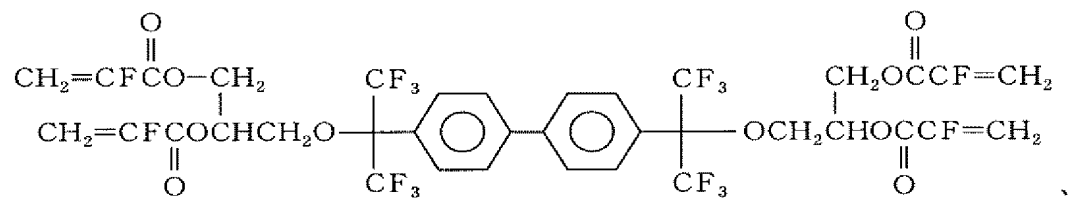
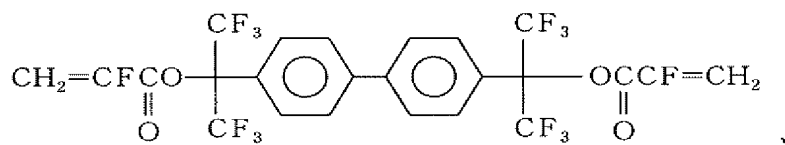
[0232] [化77]



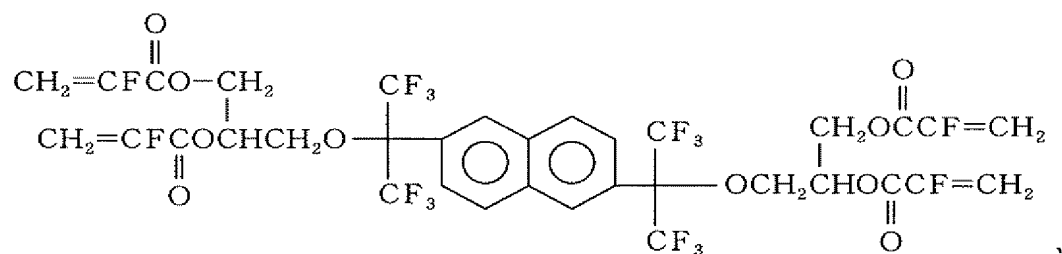
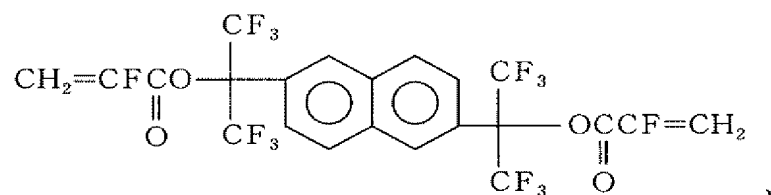
[0233] [化78]



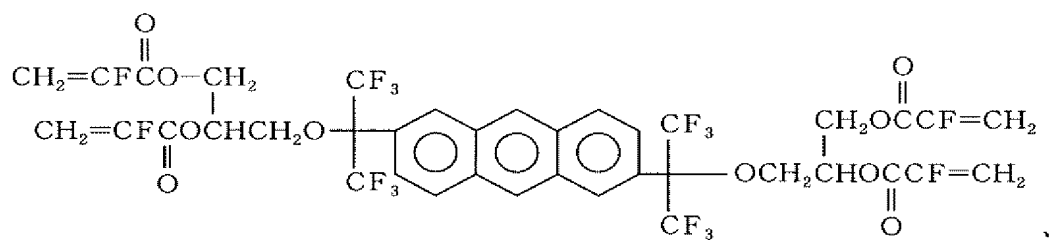
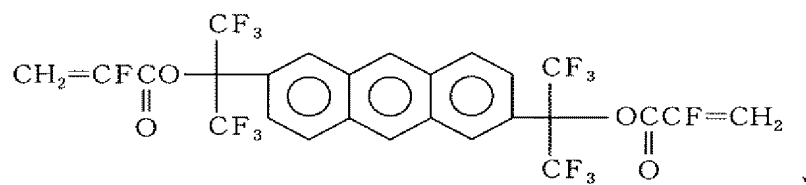
[0234] [化79]



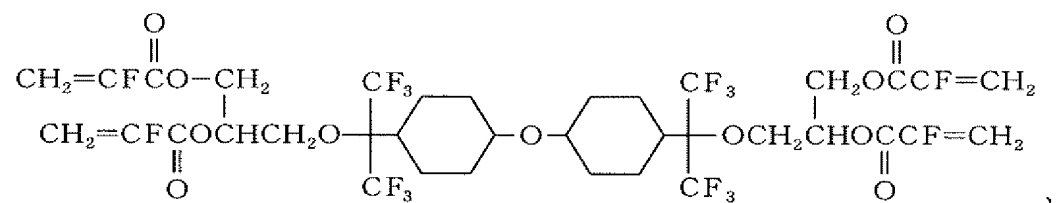
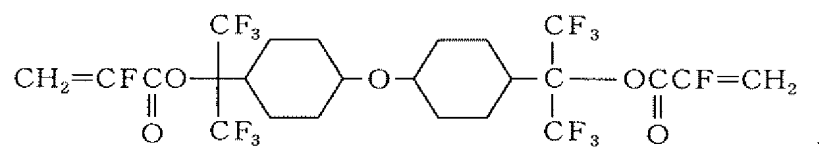
[0235] [化80]



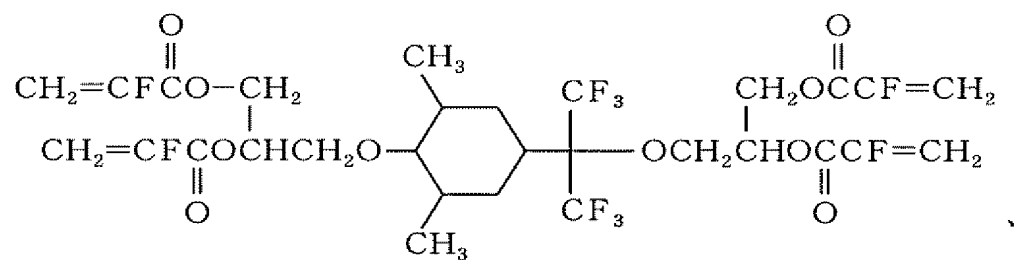
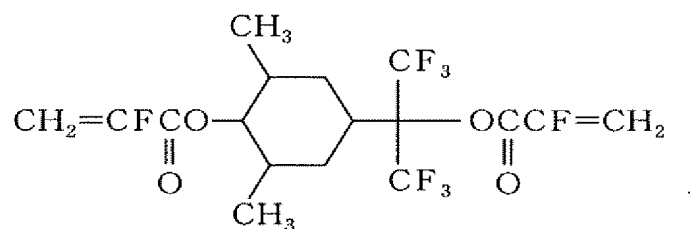
[0236] [化81]



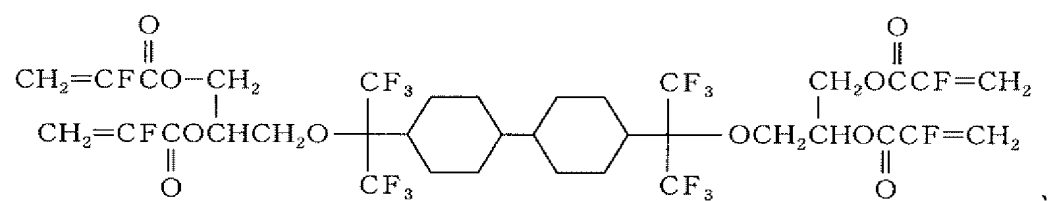
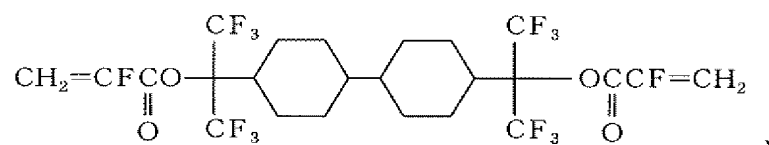
[0237] [化82]



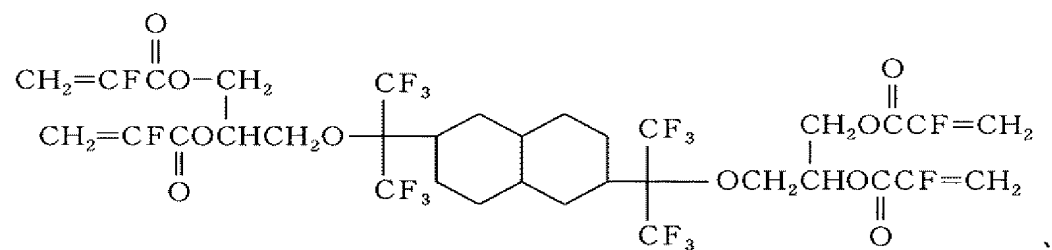
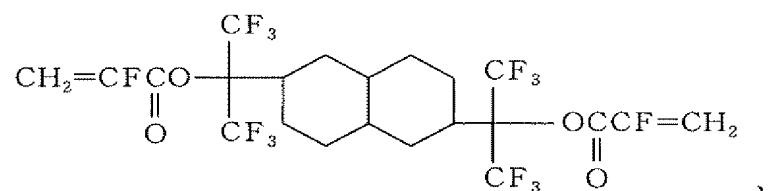
[0238] [化83]



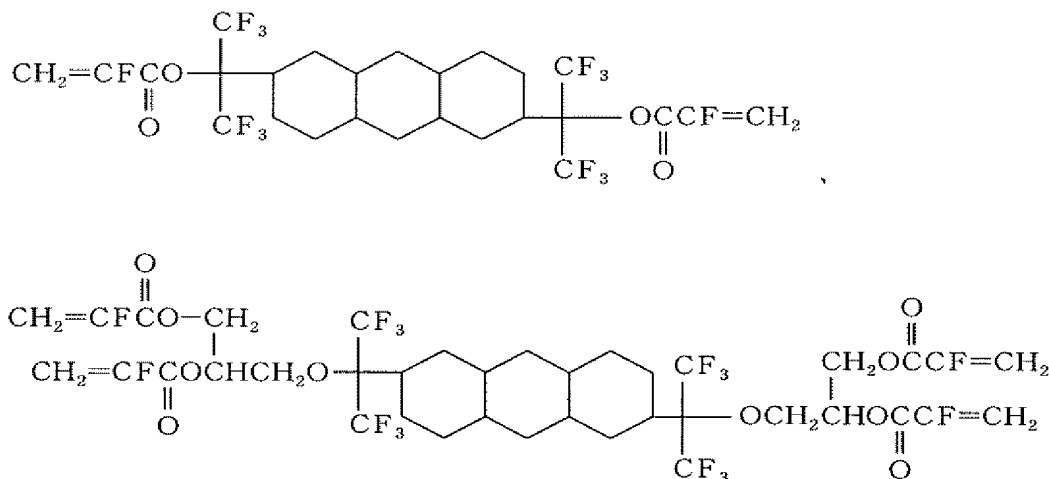
[0239] [化84]



[0240] [化85]



[0241] [化86]



[0242] などの多官能アクリレート化合物が好ましく挙げられる。

[0243] 本発明の光機能性光学材料に用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)は、前記含フッ素アクリレート(a1)と多官能アクリレート(a2)に加えて、必要に応じ、任意の単量体(n)を共重合し、任意の構造単位Nを導入してもよい。

[0244] 任意の単量体(n)は、(a1)、(a2)と共重合可能なものであれば制限されないが、通常、(a1)、(a2)以外のアクリレート系単量体、(メタ)アクリル酸類、含フッ素アクリル酸類、マレイン酸誘導体、塩化ビニル、エチレン類、スチレン誘導体、ノルボルネン誘導体などから選択され、フッ素含有率を低下させすぎない範囲で導入される。

[0245] これら任意の構造単位Nは、例えば、希土類金属化合物(B)との分散性、相溶性を改善する目的、基材との密着性を改善する目的、他素材の基材との密着性を改善する目的、耐熱性や機械的特性を改善する目的、屈折率や透明性を調整する目的などのため導入される。

[0246] なかでも具体的には、(a1)、(a2)以外のアクリレート系単量体、(メタ)アクリル酸類、含フッ素(メタ)アクリル酸類、マレイン酸誘導体などの単量体由来の構造単位から選ばれるのが好ましい。

[0247] アクリレート系単量体としては、直鎖または分枝状の炭素数1〜20のアルキル基を側鎖に有する(メタ)アクリレート系単量体、具体的にはメチルメタクリレート(MMA)、メチルアクリレート(MA)、エチルメタアクリレート(EMA)、エチルアクリレート(EA)、

イソプロピルメタアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルメタアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクタデシルメタアクリレート、オクタデシルアクリレートなどが好ましく挙げられる。

[0248] また、側鎖にヒドロキシル基、エポキシ基、カルボキシル基などの官能基を有する(メタ)アクリレート系単量体、具体的には、ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタアクリレート(GMA)、グリシジルアクリレートなども挙げられる。

[0249] また、芳香族環状構造を含む炭素数3〜20の炭化水素基を側鎖に有する(メタ)アクリレート系単量体、例えばベンゼン環構造、ナフチル環構造、複素環構造などを側鎖に含むもの、具体的には、フェニルメタアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルメタアクリレート、ナフチルアクリレートなども挙げられる。

[0250] また、脂肪族環状構造を含む炭素数3〜20の炭化水素基を側鎖に有する(メタ)アクリレート系単量体、例えば、シクロヘキシル構造、ノルボルナン構造、デカリン構造、アダマンチル構造などを側鎖に含むもの、具体的には、シクロヘキシルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アダマンチルメタアクリレート、アダマンチルアクリレート、メチルアダマンチルメタアクリレート、メチルアダマンチルアクリレート、エチルアダマンチルメタアクリレート、エチルアダマンチルアクリレートなども挙げられる。

[0251] (メタ)アクリル酸類および含フッ素(メタ)アクリル酸類としては、例えばメタアクリル酸、アクリル酸、 α -フロロアクリル酸、 α -トリフロロメチルアクリル酸などが挙げられる。

[0252] マレイン酸誘導体としては、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノエステル類(例えば、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸モノプロピルエステルなど)、マレイン酸ジエステル類(例えば、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、マレイン酸ジプロピルエステルなど)などが好ましい。

[0253] 本発明の光機能性光学材料に用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)は前記含フッ素アクリレート(a1)と多官能アクリレート(a2)を重合してなるものであって、単量

体(a1)由来の構造単位A1と単量体(a2)由来の構造単位A2を必須成分とし、構造単位A1を20〜99.9モル%、構造単位A2を0.1〜80モル%含むものである。

- [0254] 本発明の光機能性光学材料に用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)は、多官能アクリレート(a2)の構造単位A2を含むことに特徴があり、それによって、光機能性光学材料の発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を大きく向上できる。
- [0255] 一方、構造単位A1を導入することで、重合体のフッ素含有率を向上させることができ、それによってもさらに光機能性光学材料の発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を向上できる。
- [0256] 本発明の含フッ素アクリレート系重合体のフッ素含有率は、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、特に好ましくは50質量%以上である。
- [0257] 構造単位A1とA2の好ましい存在比率は、単量体(a1)、(a2)の種類によって異なるが、構造単位A1/A2モル比率で、30/70〜99/1モル比、より好ましくは40/60〜98/2モル比、特に好ましくは50/50〜95/5モル比である。
- [0258] 構造単位A1の比率が少なすぎると含フッ素アクリレート系重合体(A)中のフッ素含有率が低下してしまい、十分な発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を得られにくくなる傾向にある。
- [0259] 構造単位A2の比率が少なすぎると、重合体分子自体の運動性を抑制することが困難となり、結果的に十分な発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を得られにくくなる傾向にある。
- [0260] 逆に構造単位A2の比率が大きくなりすぎると、含フッ素アクリレート系重合体(A)自体の機械的物性が低下、例えば脆くなったり、また、希土類金属化合物(B)との相溶性が低下し、相分離などを起こし、発光(増幅)強度、発光(増幅)効率への効果を低下させてしまう傾向にある。
- [0261] 任意の構造単位Nは、構造単位A1、A2による、発光(増幅)強度、発光(増幅)効率に対する効果を損なわない範囲で導入され、通常、含フッ素アクリレート系重合体(A)の全単量体に占める割合を60モル%以下、好ましくは50モル%以下、より好ましくは30モル%以下、特に10モル%以下とするのが好ましい。
- [0262] 次に、本発明の光機能性光学材料における希土類金属化合物(B)について説明

する。

- [0263] 希土類金属化合物(B)に用いられる希土類元素は、周期律表においてアクチニウムを除くスカンジウム族元素とランタノイドの17種の元素から選ばれる少なくとも1種であり、なかでも、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、プラセオジウム(Pr)、ホルミウム(Ho)、ネオジウム(Nd)、ユーロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、サマリウム(Sm)、ジスプロシウム(Dy)、テルビウム(Tb)などが好ましく挙げられる。
- [0264] これらのなかから、発光、光増幅および波長変換などの用途に応じ、また必要とする光の種類(波長)に応じて用いる希土類元素の種類が選択される。
- [0265] 例えば、波長1300〜1550nmの近赤外光を用いた光通信の光増幅用途では、近赤外領域の蛍光発生能を有する希土類元素から選択するのが好ましい。
- [0266] 具体的には、プラセオジウム(蛍光波長:1300nm)、エルビウム(蛍光波長:1550nm)などの希土類元素があげられ、波長850nmの近赤外光を用いた光通信の光増幅用途では、ネオジウム(蛍光波長:850nm)が好ましい。波長650nmの可視光を用いた光通信の光増幅用途では、ユーロピウム(蛍光波長:615nm)などが好ましい。
- [0267] 発光素子および波長変換材料としての用途では、それぞれ必要とする波長の光を蛍光として発生する希土類元素が選択される。
- [0268] 例えば、発光用途では、緑色発光のテルビウム(蛍光波長:532nm)、赤色発光のユーロピウム(蛍光波長:615nm)などから選択するのが好ましい。
- [0269] 本発明の光機能性材料中における希土類金属化合物(B)とは、希土類金属錯体(配位子と錯体を形成している状態)(B1)、希土類付活無機蛍光体(無機塩中に付活された状態)(B2)、希土類金属イオン(通常のイオン結合で存在した状態)(B3)のことであり、なかでも希土類金属錯体、希土類付活無機蛍光体が好ましい。なかでも特に、希土類金属錯体が好ましい。
- [0270] 以下、各希土類金属化合物について説明する。
- [0271] (B1)希土類金属錯体
- 希土類金属錯体はそれ自体の発光(増幅)効率がよく、また本発明で用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)との分散性、相溶性に優れる点で好ましい。

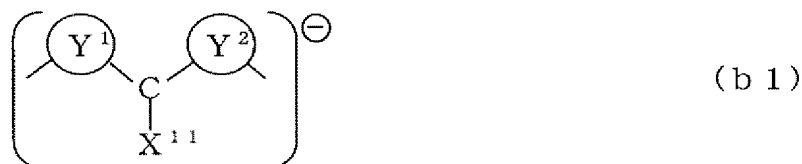
[0272] つまり、通常、希土類金属錯体は、希土類元素に1つ以上の配位子が配位結合したものであり、希土類金属イオンと比べ、希土類元素の周りを配位子がとり囲んでいる。そのため励起した希土類元素が発光する過程で、その蓄えられた希土類元素のエネルギーが周りのマトリックス分子(ポリマー分子など)へ逃げるのを抑えられ、その結果、希土類金属からの発光強度・発光効率が増大するものである。

[0273] 希土類金属錯体の配位子は、 π 電子を有する原子(例えばヘテロ原子など)や不飽和結合などを含むものであれば無機系、有機系のいずれのものであってもよいが、炭素-炭素二重結合、炭素-ヘテロ原子間の二重結合、ヘテロ原子-ヘテロ原子間二重結合を有する有機系化合物であることが、特に、本発明に用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)への分散性や相溶性に優れる点で好ましい。

[0274] さらに、配位子自体アニオンを形成し、希土類金属イオン(カチオン)と配位結合とイオン結合を形成する電荷補償タイプの配位子を含むことが希土類金属錯体の安定性、耐熱性、耐紫外線性に優れる点で好ましい。

[0275] 電荷補償タイプの配位子は具体的には、例えば、式(b1)：

[0276] [化87]



(式中、 Y^1 、 Y^2 は同じかまたは異なり、 $\text{C}=\text{O}$ または $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ；

[0277] X^{11} は水素原子、重水素原子、フッ素原子、炭素数1-20の炭化水素基、および水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1-20の含フッ素炭化水素基から選ばれるもの)で示される構造単位を有するもの、
式(b2)：

[0278] [化88]



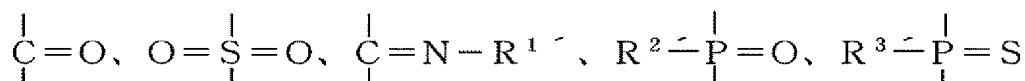
[0279] (式中、 Y^1 、 Y^2 は式(b1)と同じ)で示される構造単位を有するもの、
式(b3):

[0280] [化89]



[0281] [式中、 Y^3 はO、Sまたは $\text{N}-\text{R}'$ (R' は水素原子、炭素数1〜20の炭化水素基、および水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基から選ばれるもの)から選ばれるもの; Y^4 は、

[0282] [化90]



[0283] (式中、 $\text{R}^{1'}$ は水素原子、炭素数1〜20の炭化水素基、および水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基から選ばれるものであって、またさらに $\text{R}^{1'}$ は $\text{C}=\text{N}$ 中の炭素原子を伴って環構造を形成していてもよい; $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ は同じかまたは異なり、炭素数1〜20の炭化水素基および水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基から選ばれるものであって、またさらに $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ はリン原子を伴って環構造を形成してもよい)から選ばれる少なくとも1種]で示される構造単位を有するものなどが挙げれる。

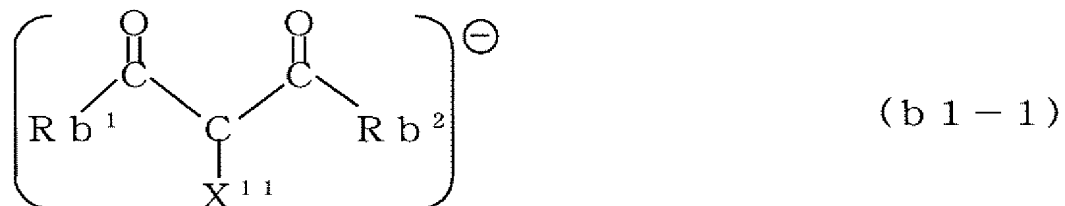
[0284] 式(b1)の構造を有する配位子としては具体的には、たとえばつぎのものがあげら

れる。

[0285] (b1-1) β -ジケトン構造を有する配位子

具体的には、式(b1-1)：

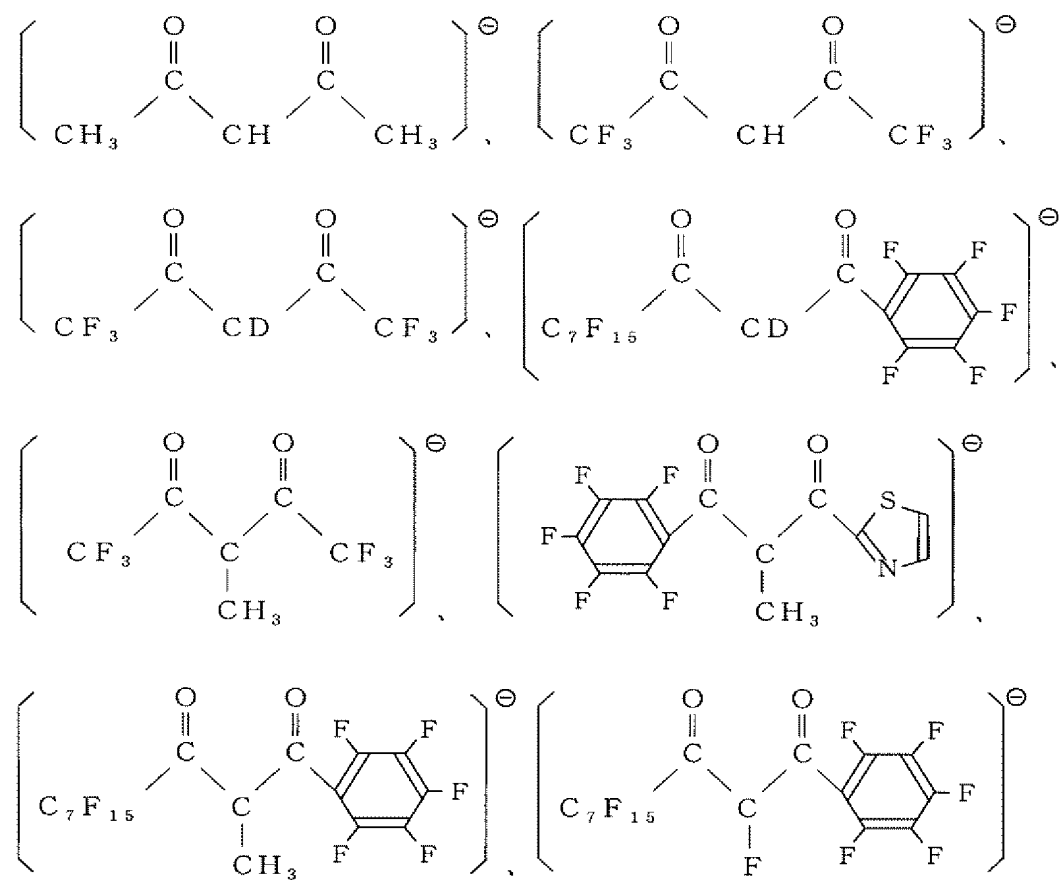
[0286] [化91]



[0287] (式中、 Rb^1 、 Rb^2 は同じかまたは異なり、炭素数1〜20の炭化水素基、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基、および複素環構造を有する炭素数1〜20の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種； X^{11} は前記式(b1)と同じ)で示される配位子であり、これらは、発光効率、増幅効率、形成した錯体と含フッ素アクリレート系重合体(A)との相溶性が良好な点で好ましい。

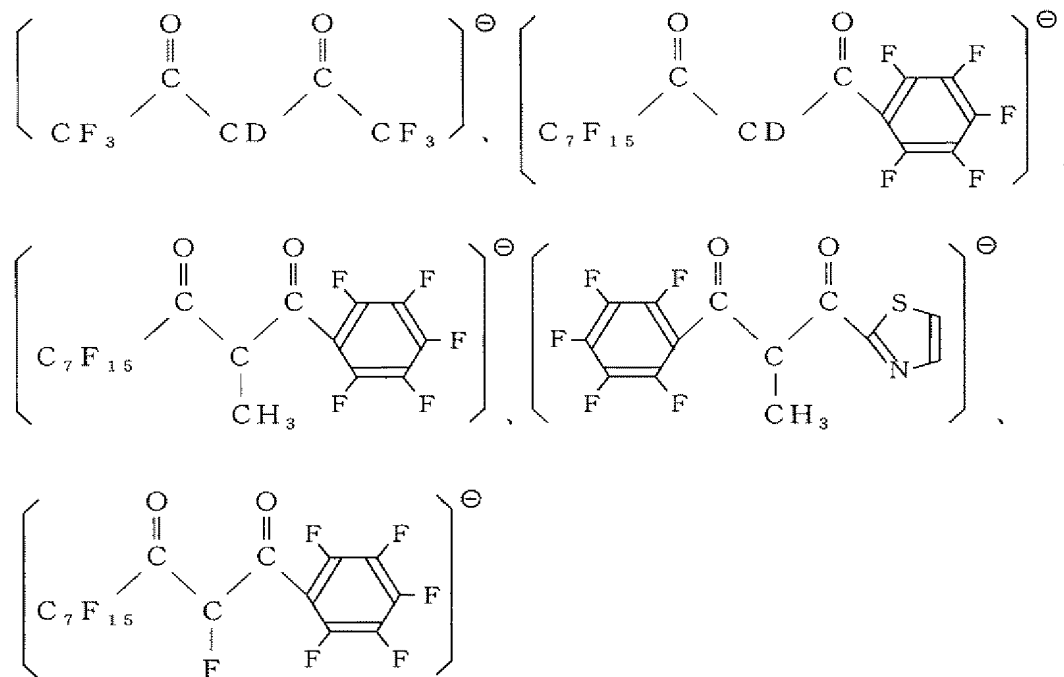
[0288] 具体的には、

[0289] [化92]



[0290] が例示でき、なかでも

[0291] [化93]



[0292] が好ましく挙げられる。

[0293] (b1-2) β -ジスルフォニル構造を有する配位子

具体的には、式(b1-2)：

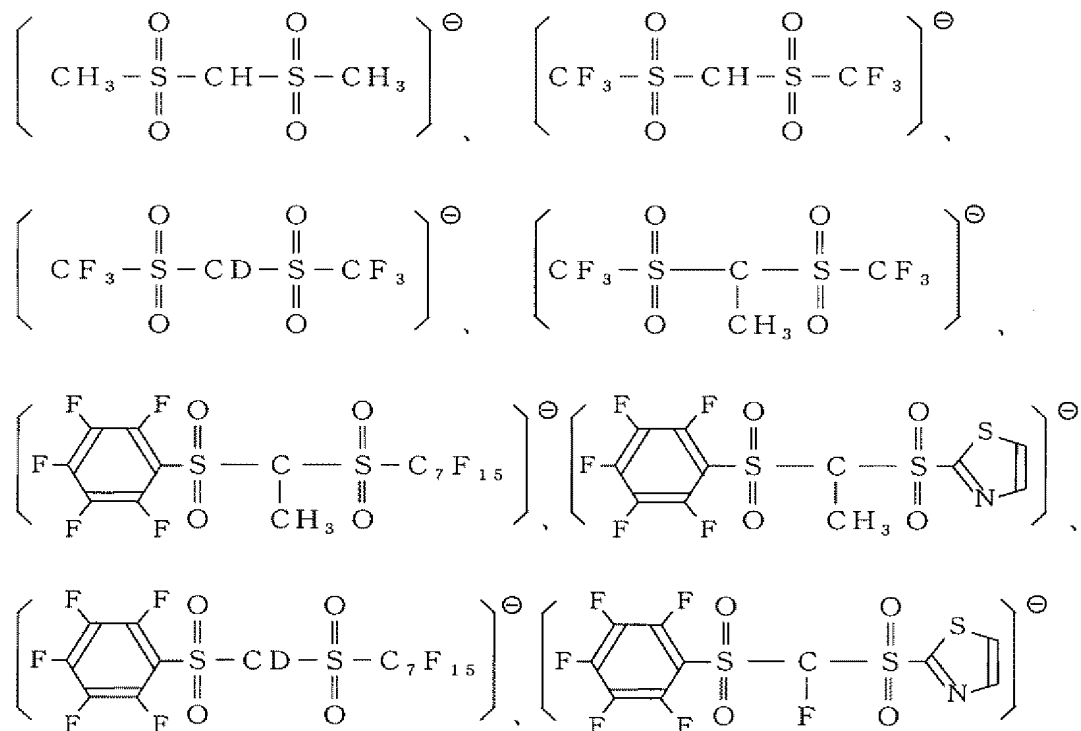
[0294] [化94]



[0295] (式中、 Rb^1 、 Rb^2 は前記式(b1-1)と同じ； X^{11} は前記式(b1)と同じ)で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率、形成した錯体と含フッ素アクリレート系重合体(A)との相溶性が良好な点で好ましい。

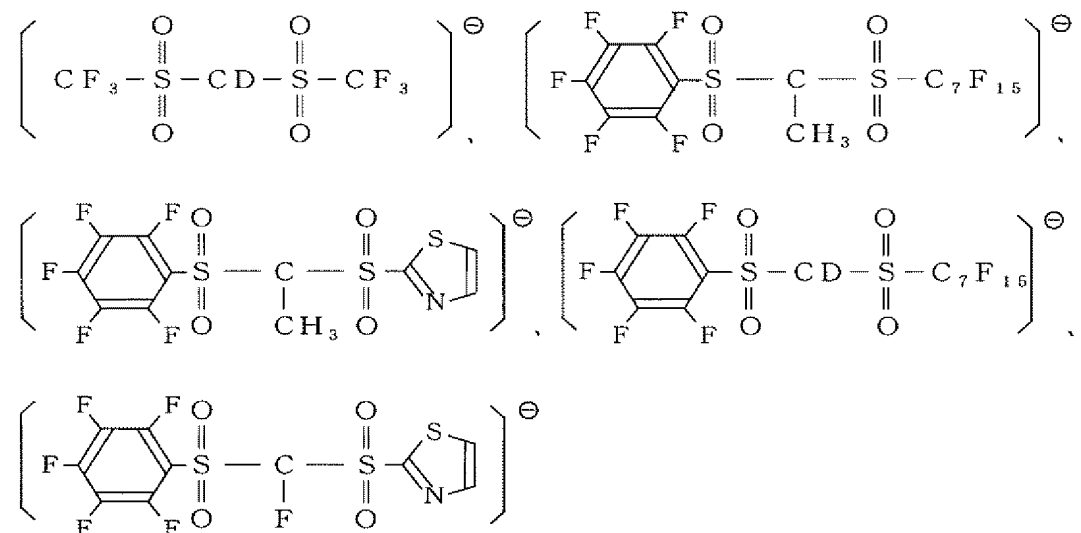
[0296] 具体的には、

[0297] [化95]



[0298] が例示でき、なかでも

[0299] [化96]



[0300] が好ましく挙げられる。

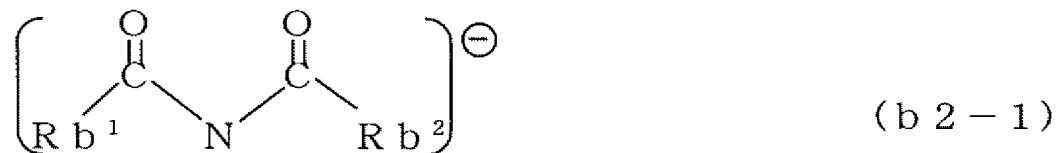
[0301] また、式(b2)の構造を有する配位子としては、具体的には、つぎのものがあげられ

る。

[0302] (b2-1)カルボニルイミド構造を有する配位子

具体的には、式(b2-1)：

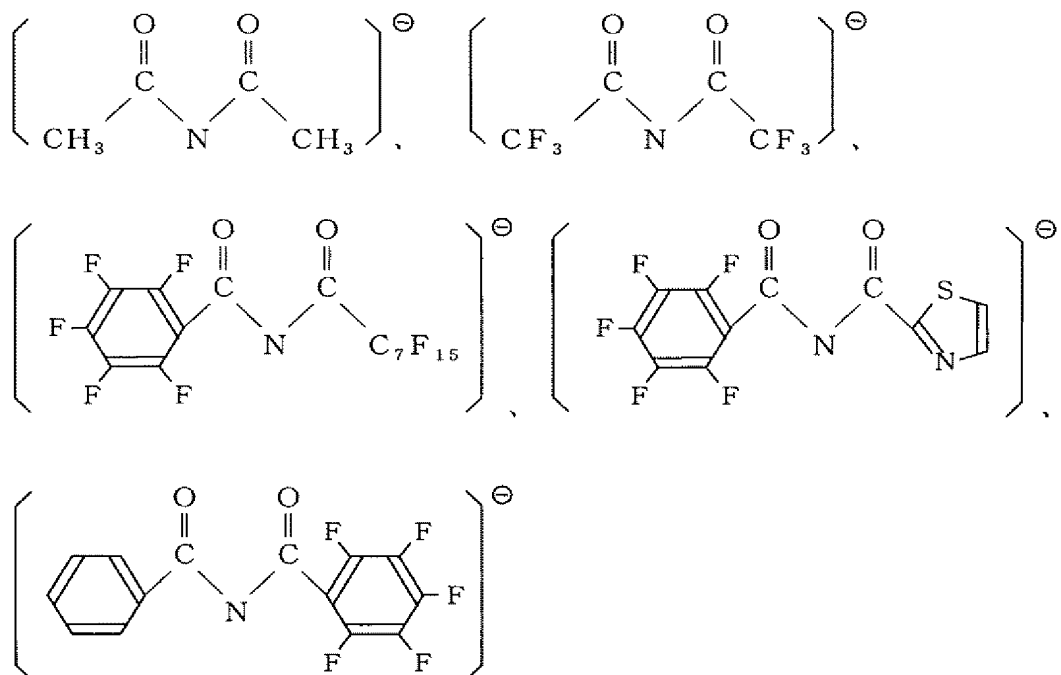
[0303] [化97]



[0304] (式中、 R^{b^1} 、 R^{b^2} は前記式(b1-1)と同じ)で示される配位子であり、これらは、発光効率、増幅効率、形成した錯体と含フッ素アクリレート系重合体(A)との相溶性が良好な点で好ましい。

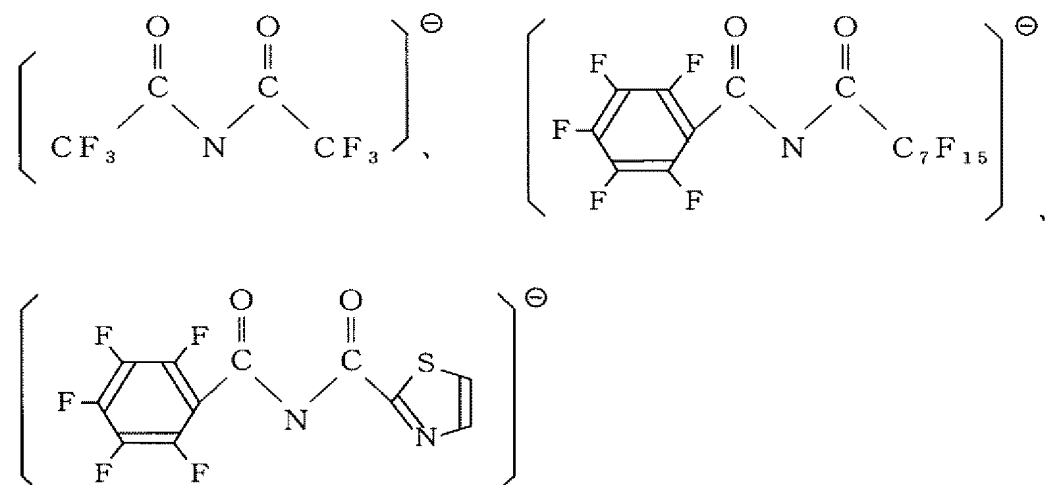
[0305] 具体的には、

[0306] [化98]



[0307] が例示でき、なかでも

[0308] [化99]

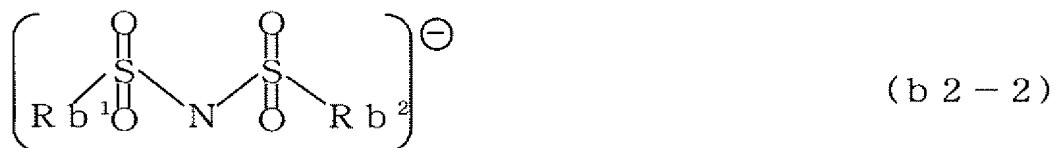


[0309] が好ましく挙げられる。

[0310] (b2-2)スルホンイミド構造を有する配位子

具体的には、式(b2-2)：

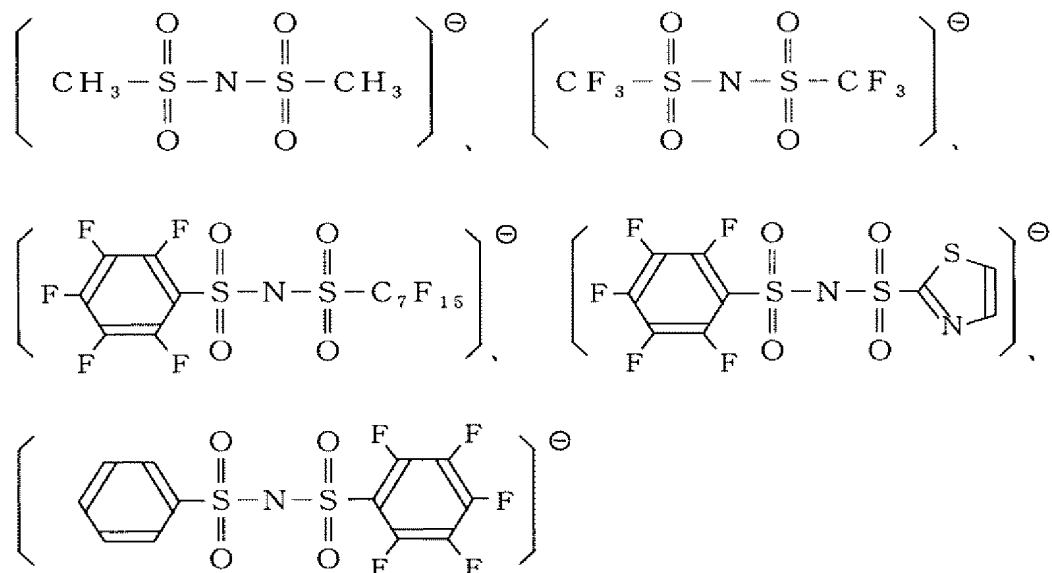
[0311] [化100]



[0312] (式中、 Rb^1 、 Rb^2 は前記式(b2-1)と同じ)で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率、形成した錯体と含フッ素アクリレート系重合体(A)との相溶性が良好な点で好ましい。

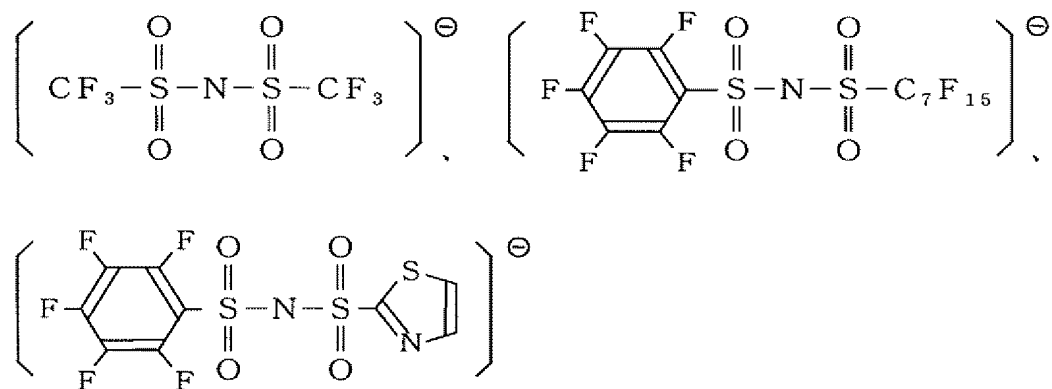
[0313] 具体的には、

[0314] [化101]



[0315] が例示でき、なかでも

[0316] [化102]



[0317] が好ましく挙げられる。

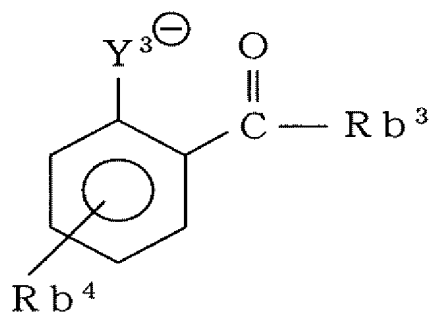
[0318] 式(b1-1)、(b1-2)、(b2-1)および(b2-2)において、 Rb^1 、 Rb^2 はなかでも、少なくとも一方が水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基であることが発光(増幅)効率の点で好ましい。

[0319] さらに式(b1-1)、(b1-2)において、 X^{11} はなかでも、重水素原子またはフッ素原子であることが発光(増幅)効率の点で好ましい。

[0320] また、式(b3)の構造を有する配位子としては、具体的には、つぎのものがあげられる。

[0321] (b3-1)式(b3-1):

[0322] [化103]

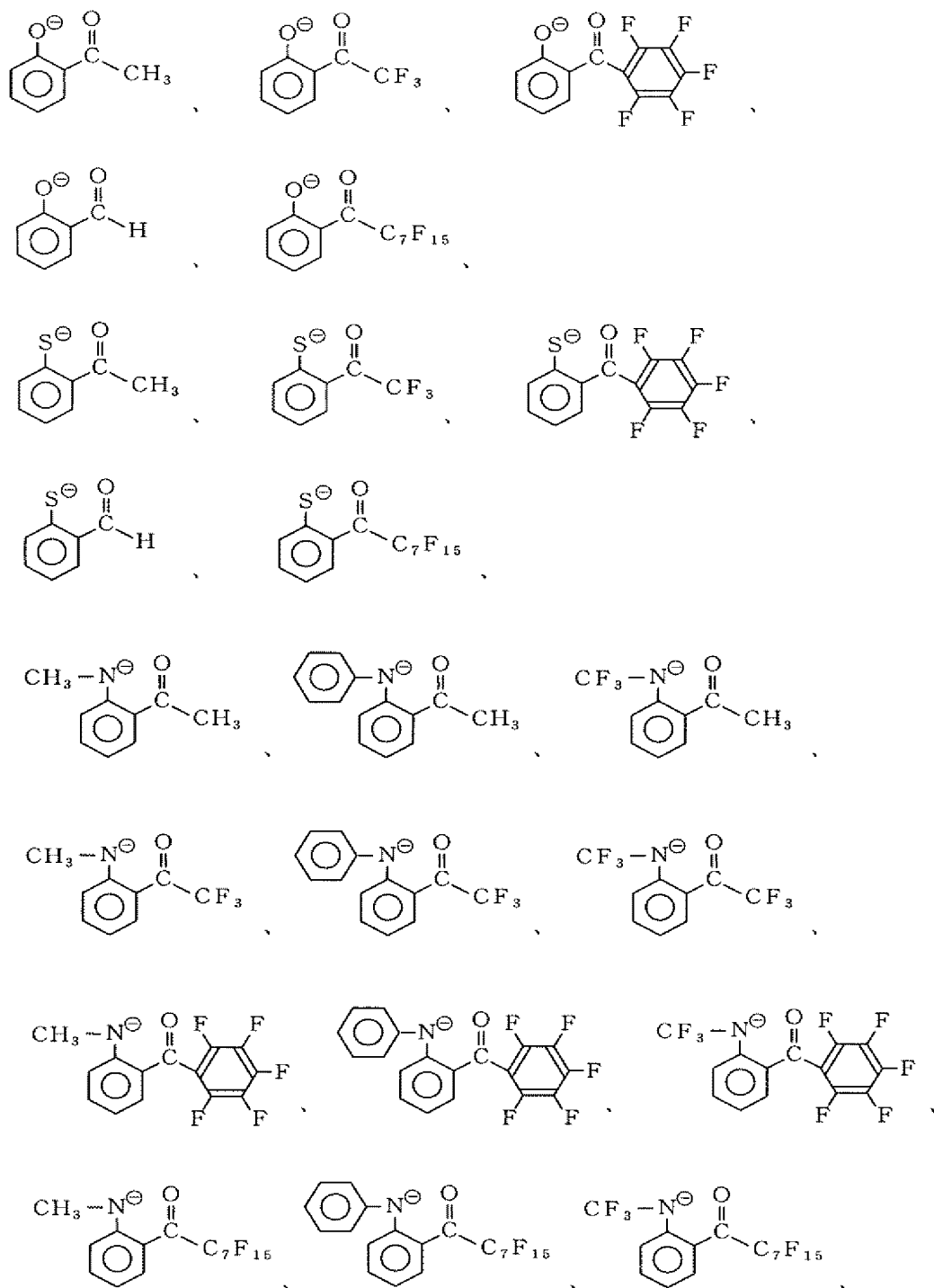


(b 3 - 1)

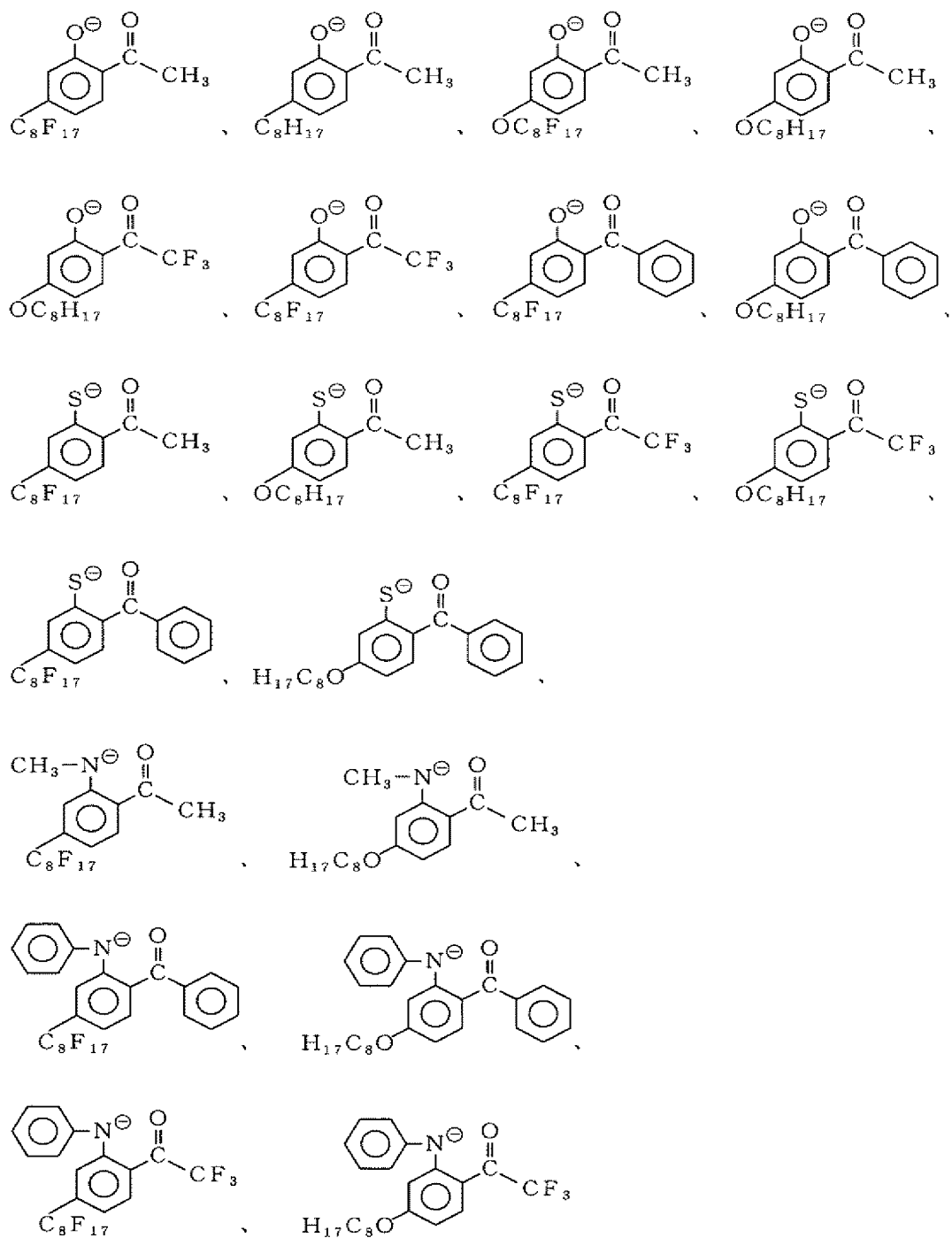
[0323] (式中、 Rb^3 は水素原子、炭素数1〜20の炭化水素基、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基、および複素環構造を有する炭素数1〜20の炭化水素基から選ばれる少なくとも1種; Rb^4 は水素原子、エーテル結合を有していてもよい炭素数1〜20の炭化水素基、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなるエーテル結合を有していてもよい含フッ素炭化水素基; Y^3 は前記(b3)と同じ)で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率、形成した錯体と含フッ素アクリレート系重合体(A)との相溶性が良好な点で好ましい。

[0324] 具体的には、

[0325] [化104]

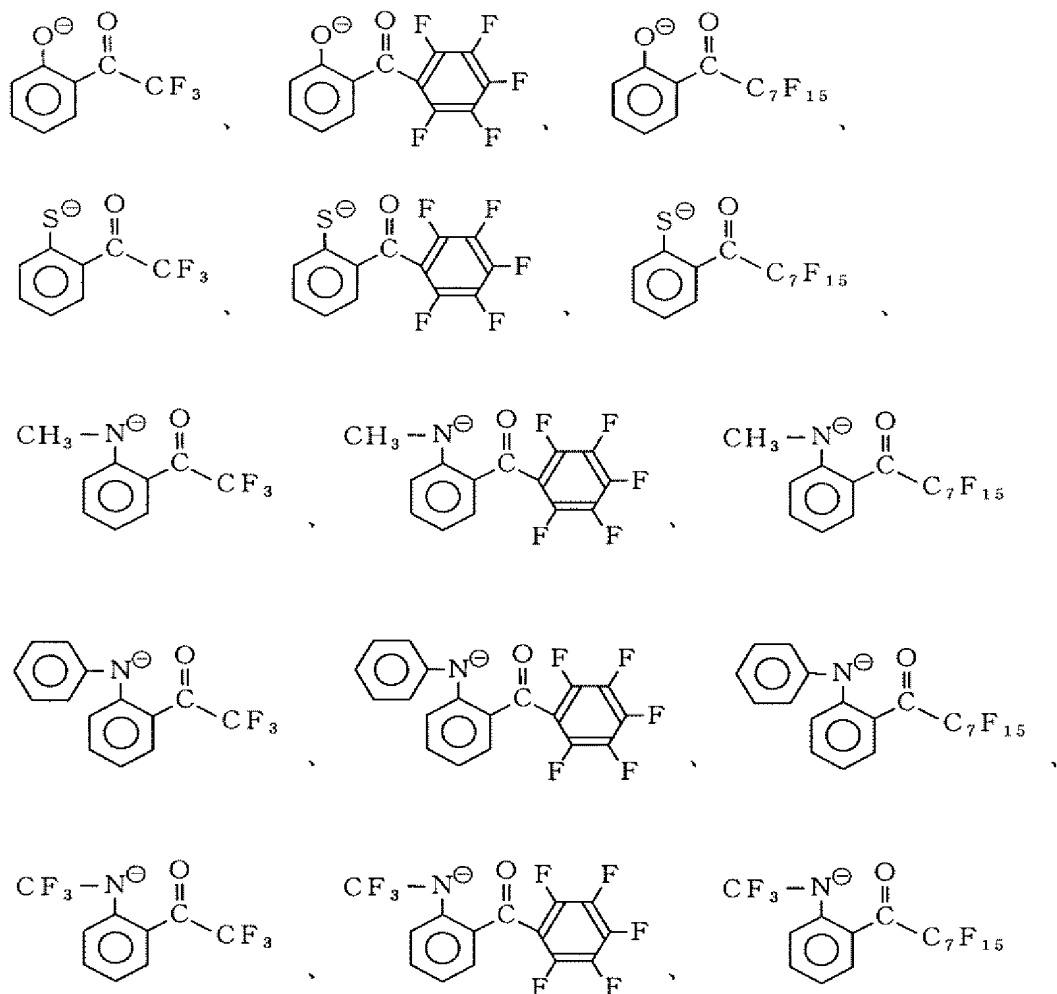


[0326] [化105]



[0327] が例示でき、なかでも

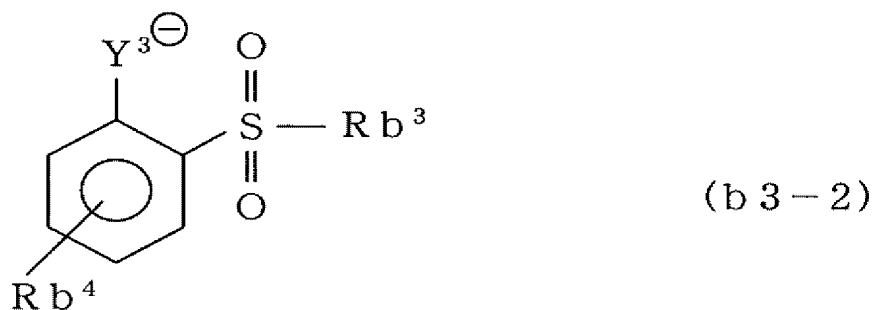
[0328] [化106]



[0329] が好ましく挙げられる。

[0330] (b3-2)式(b3-2):

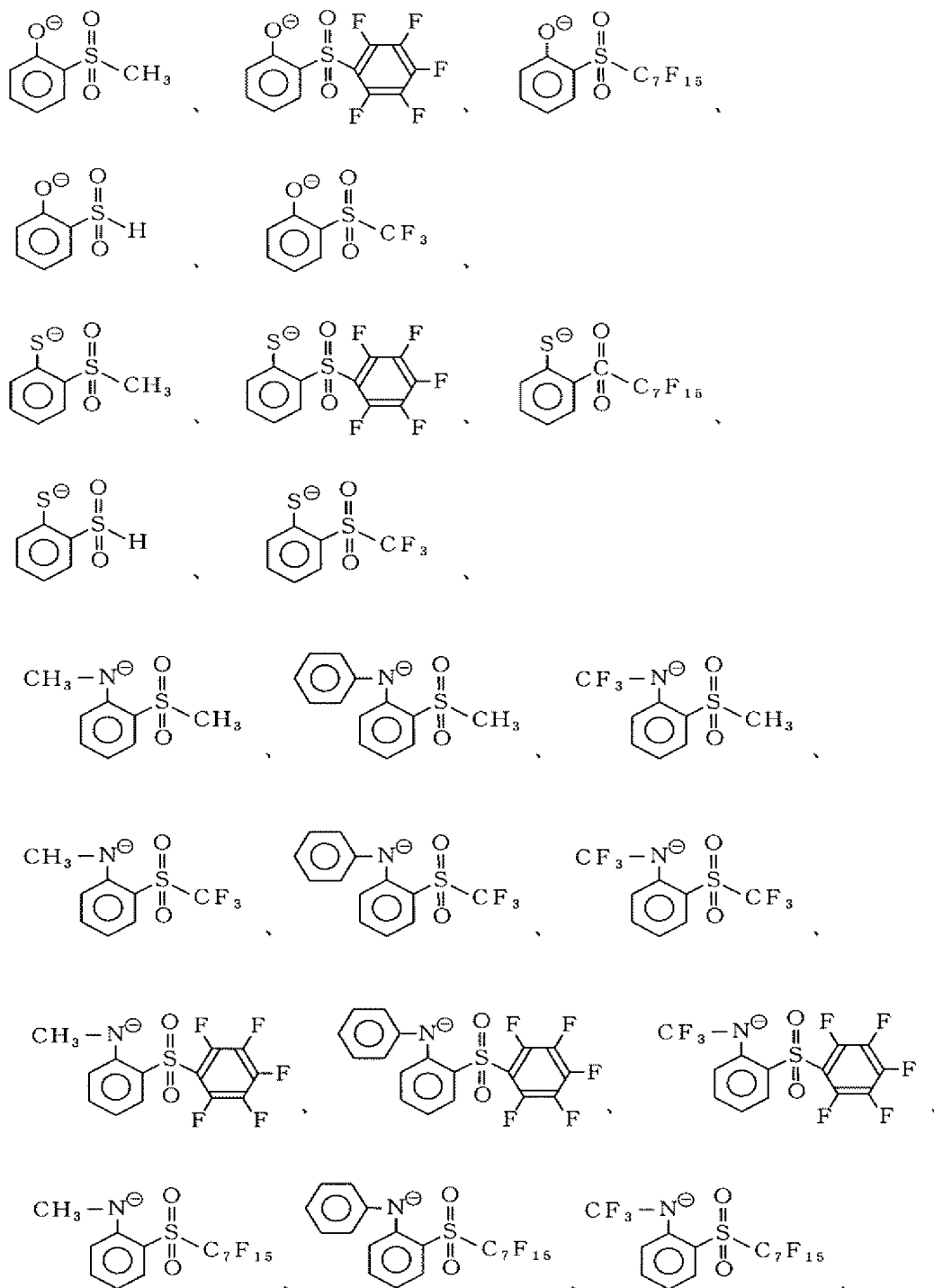
[0331] [化107]

[0332] (式中、R^{b3}およびR^{b4}は前記式(b3-1)と同じ; Y³は前記(b3)と同じ)で示される配

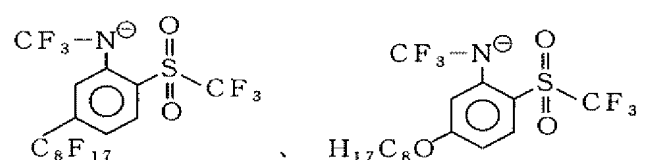
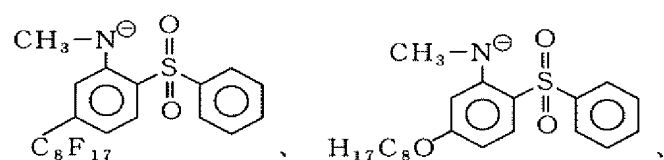
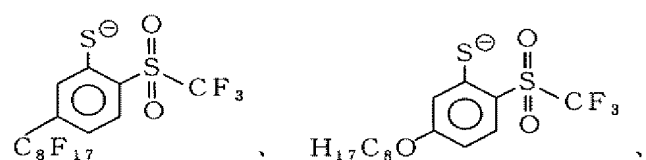
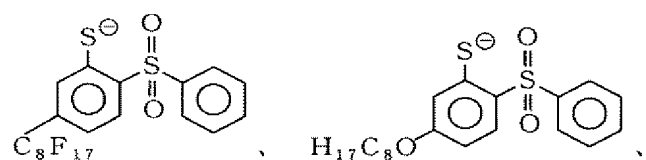
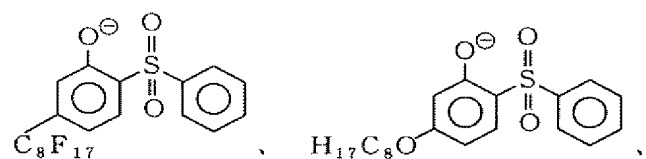
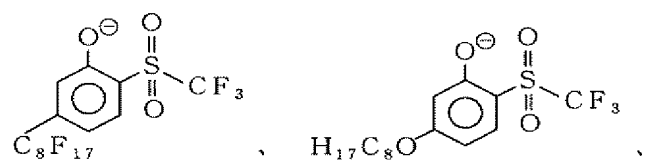
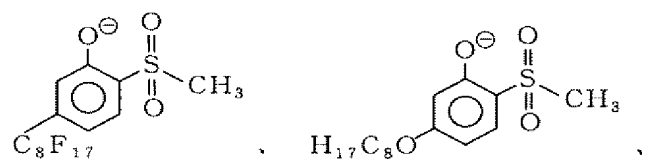
位子であり、これらは発光効率、増幅効率、形成した錯体と含フッ素アクリレート系重合体(A)との相溶性が良好な点で好ましい。

[0333] 具体的には、

[0334] [化108]

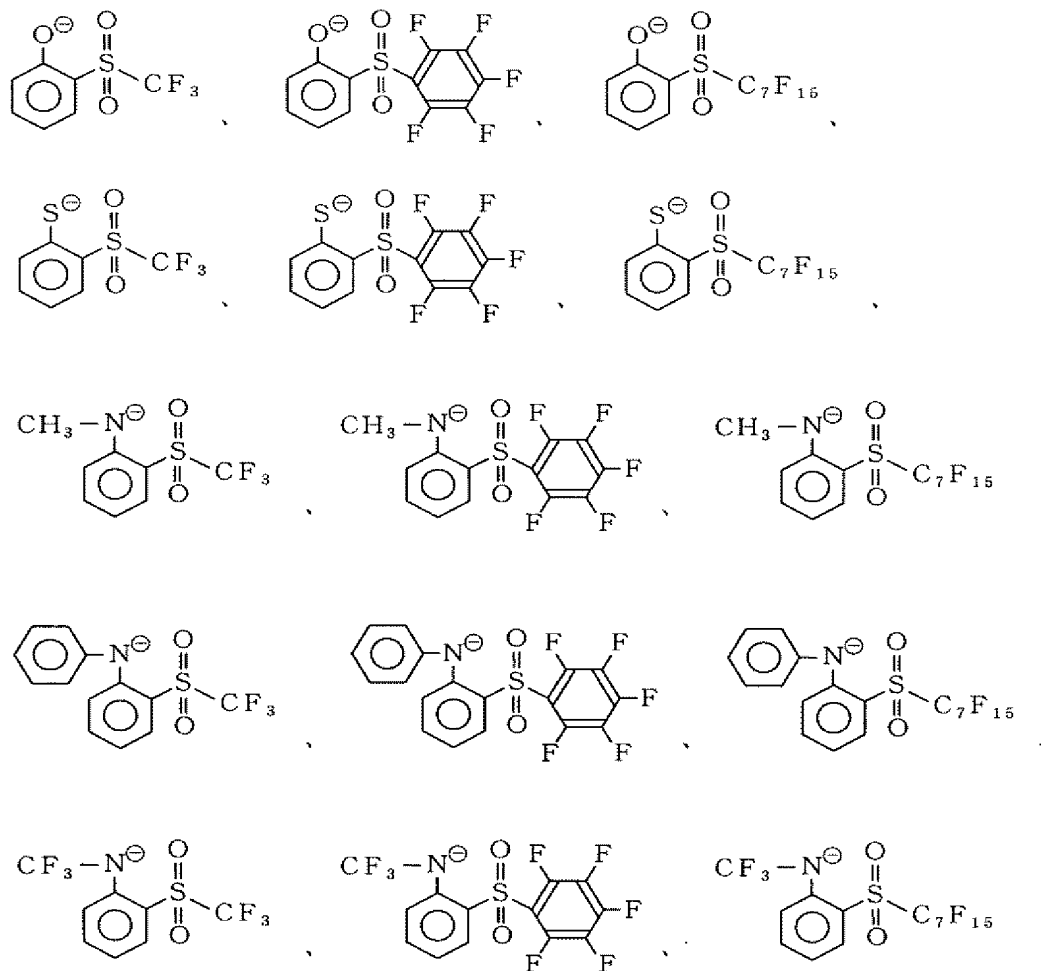


[0335] [化109]



[0336] が例示でき、なかでも

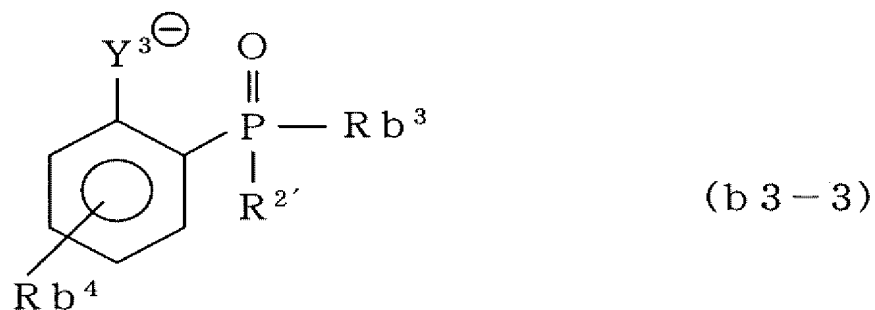
[0337] [化110]



[0338] が好ましく挙げられる。

[0339] (b3-3)式(b3-3)：

[0340] [化111]

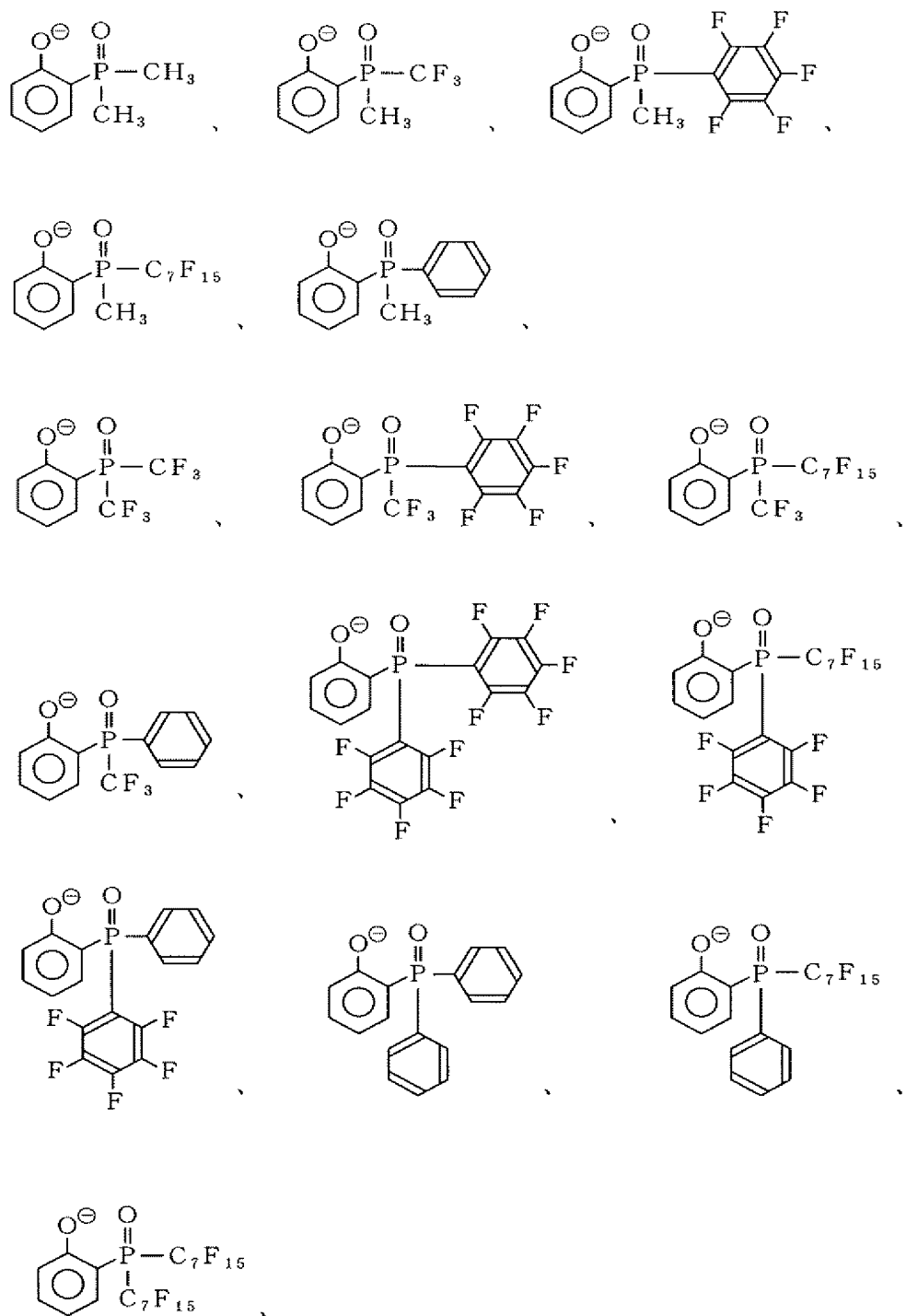


[0341] (式中、 Rb^3 および Rb^4 は前記式(b3-1)と同じ； Y^3 、 $\text{R}^{2'}$ は前記(b3)と同じ)で示される配位子であり、これらは発光効率、増幅効率、形成した錯体と含フッ素アクリレー

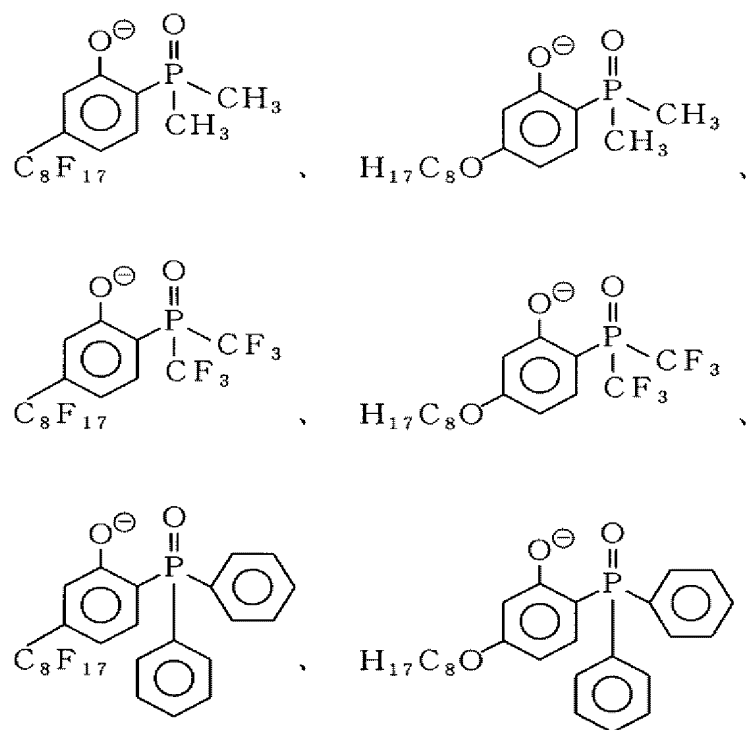
ト系重合体(A)との相溶性が良好な点で好ましい。

[0342] 具体的には、

[0343] [化112]

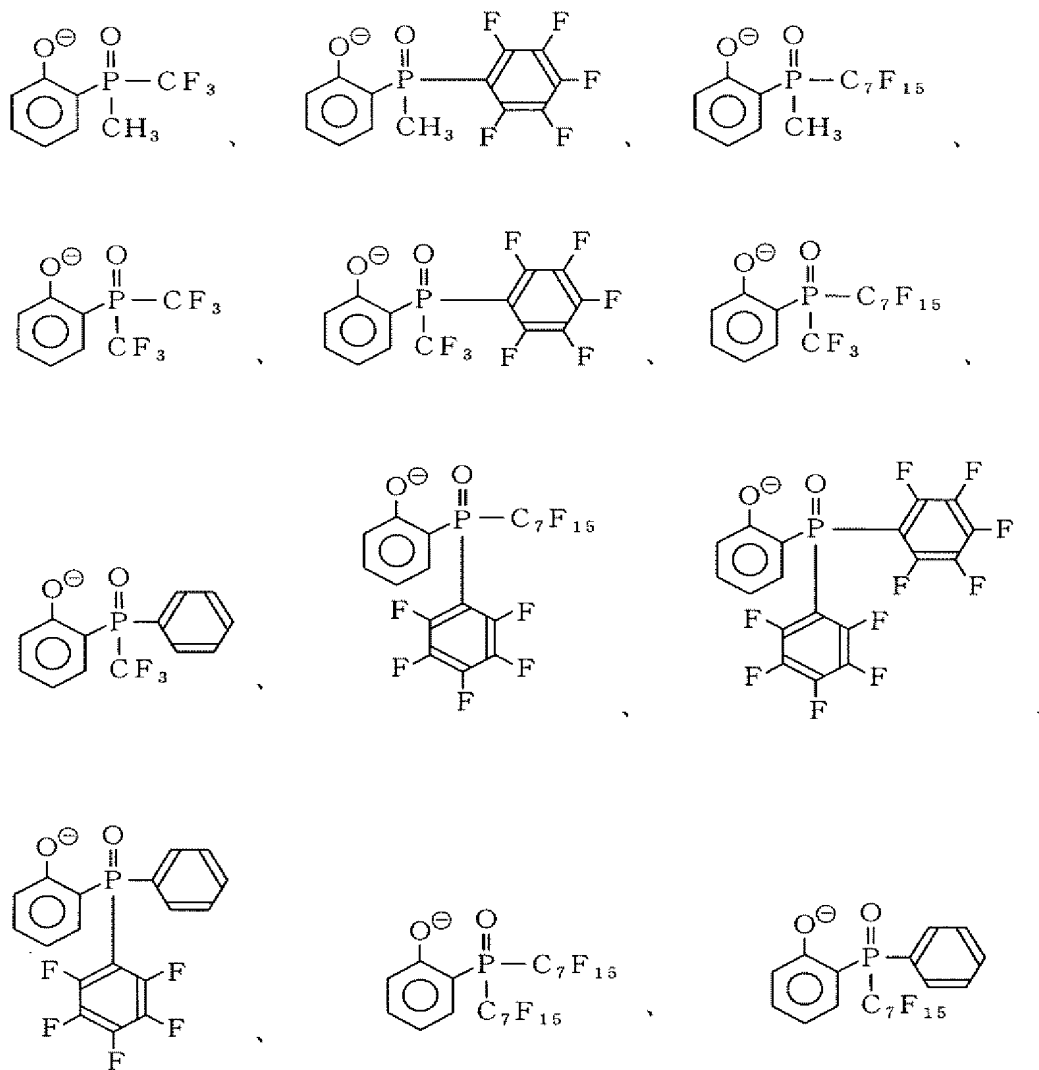


[0344] [化113]



[0345] が例示でき、なかでも

[0346] [化114]



[0347] が好ましく挙げられる。

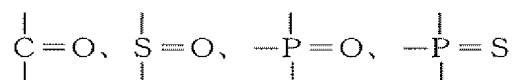
[0348] 式(b3)、(b3-1)、(b3-2)および(b3-3)において、Rb³は、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基であることが発光(増幅)効率の点で好ましい。

[0349] 式(b3)および(b3-3)において、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}は、水素原子の一部またはすべてがフッ素原子に置換されてなる炭素数1〜20の含フッ素炭化水素基であることが発光(増幅)効率の点で好ましい。

[0350] 本発明の光機能性光学材料に用いる希土類金属錯体は、さらに電荷(負の電荷)を有さない電荷非補償型の配位子を導入したものであってもよい。

[0351] 電荷非補償型の配位子とは、配位子全体で電荷を有さず、希土類金属の空のd起動に配位可能な π 電子対を有するもので、

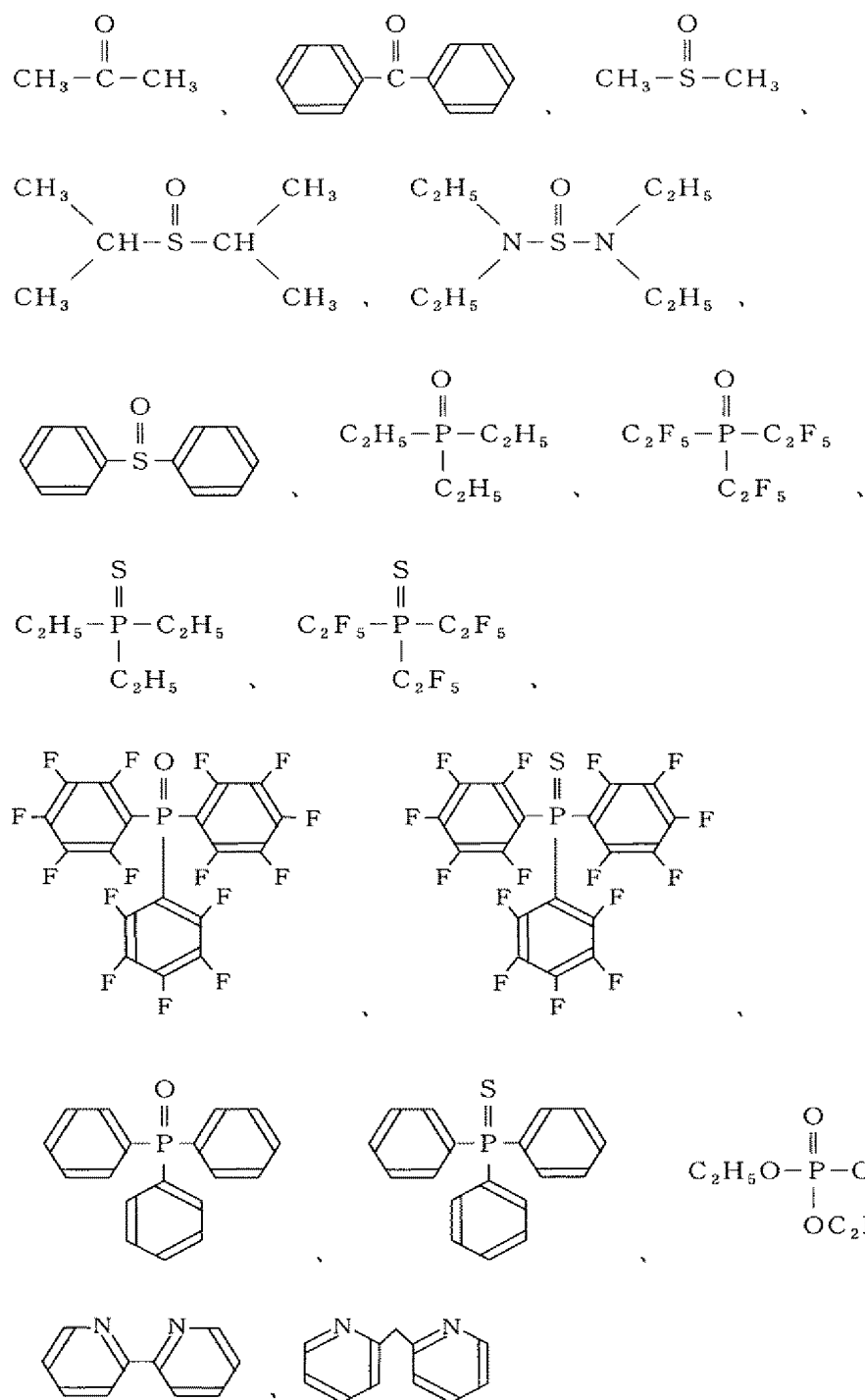
[0352] [化115]



[0353] などの部位を有する化合物から通常選択される。

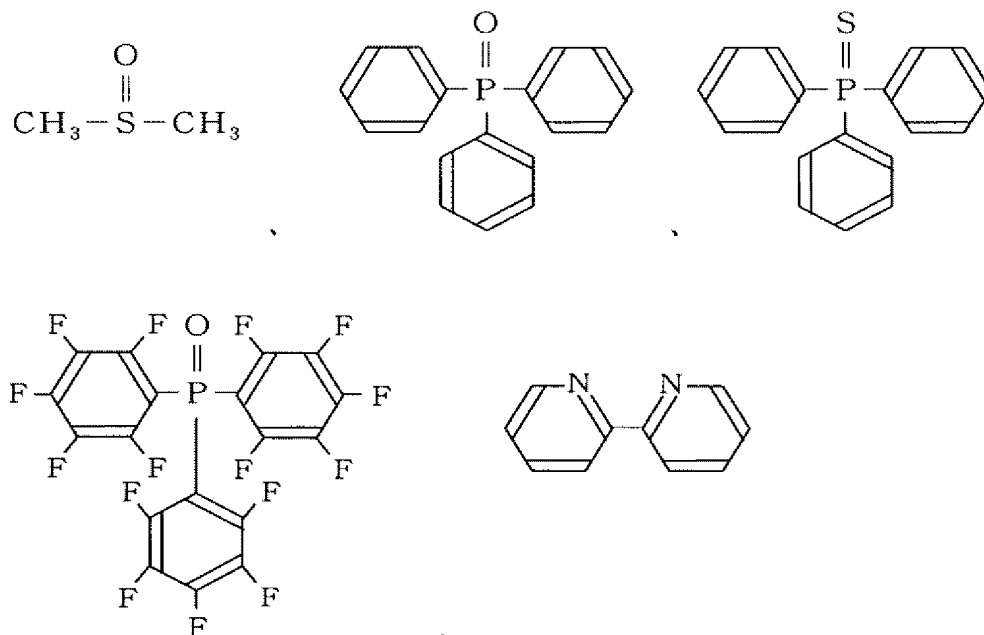
[0354] 具体的には、

[0355] [化116]



[0356] などが挙げられ、好ましくは

[0357] [化117]



[0358] などが挙げられる。

[0359] 電荷非補償型の配位子において、一部にフッ素原子を導入したものが発光(増幅)効率の点で好ましい。

[0360] 本発明に用いる希土類金属錯体はプラス三価の希土類金属イオンに、前述の電荷補償型または電荷非補償型の配位子から選ばれる少なくとも1種の配位子が配位結合したものであればよく、好ましくは3または4個の配位子が配位結合したものである。希土類金属錯体において配位子は、電荷補償型または電荷非補償型のいずれか一方のみで構成されていても、電荷補償型と電荷非補償型の両方を含んでいてもよい。

[0361] なかでも、電荷補償型の配位子を少なくとも1個含むものが好ましく、特に3個の電荷補償型の配位子が配位結合したものが好ましい。さらに必要に応じて4個目の配位子として電荷非補償型の配位子を導入したものであってもよい。これら電荷補償型の配位子を含む錯体は、それ自体安定性が高く発光(増幅)効率に優れ、さらには本発明に用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)への分散性や相溶性に優れる点で好ましい。

[0362] その結果、本発明の光機能性光学材料において、発光(増幅)強度、発光(増幅)

効率において、特に効果的に作用する点で好ましい。

[0363] (B2) 希土類付活無機蛍光体

希土類付活無機蛍光体は、無機塩中に希土類金属が付活されたものであり、耐熱性が高い点で好ましい。

[0364] 希土類付活無機蛍光体の具体例としては、

(1) YAG (黄色発光材料)

具体的には $(\text{Y}_a\text{Gd}_{1-a})(\text{Al}_b\text{Ga}_{1-b})\text{O}_{12}\text{Ce}^{3+}$ など

(2) YOS (赤色発光材料)

具体的には $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Er}$ など

(3) BAM:Eu (青色発光材料)

具体的には $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Er}$ など

(4) SCA (青色発光材料)

具体的には $(\text{Sr}, \text{CaBaMg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ など

(5) GN4 (緑色発光材料)

$\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ など

(6) BAM:Eu, Mn (緑色発光材料)

具体的には $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}, \text{Mn}$ など

の蛍光体があげられる。

[0365] (B3) 希土類金属イオン

本発明で用いる希土類金属化合物(B)において、希土類金属イオンは通常、希土類金属イオンとイオン結合できる対アニオンとの塩の形態で混合される。希土類金属陽イオンは価数には制限はなく、通常2価または3価あるいは4価の金属カチオンの塩として用いられる。

[0366] 希土類金属塩としては、前記例示の希土類元素の塩化物、臭化物、ヨウ化物などのハロゲン化物；硝酸塩、過塩素酸塩、臭素酸塩、酢酸塩、硫酸塩、リン酸塩などの塩などが挙げられる。また、有機酸の塩、有機スルホン酸の塩など、希土類金属の有機塩であってもよい。また、複硝酸塩、複硫酸塩、キレート化合物も使用可能である。

[0367] 具体的な希土類金属塩としては、塩化プラセオジウム、臭化プラセオジウム、ヨウ化

プラセオジウム、硝酸プラセオジウム、過塩素酸プラセオジウム、臭素酸プラセオジウム、酢酸プラセオジウム、硫酸プラセオジウム、リン酸プラセオジウム等のプラセオジウム塩；塩化ネオジウム、臭化ネオジウム、ヨウ化ネオジウム、硝酸ネオジウム、過塩素酸ネオジウム、臭素酸ネオジウム、酢酸ネオジウム、硫酸ネオジウム、リン酸ネオジウム等のネオジウム塩；塩化ユーロピウム、臭化ユーロピウム、ヨウ化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、過塩素酸ユーロピウム、臭素酸ユーロピウム、酢酸ユーロピウム、硫酸ユーロピウム、リン酸ユーロピウム等のユーロピウム塩；塩化エルビウム、臭化エルビウム、ヨウ化エルビウム、硝酸エルビウム、過塩素酸エルビウム、臭素酸エルビウム、酢酸エルビウム、硫酸エルビウム、リン酸エルビウム等のエルビウム塩；塩化テルビウム、臭化テルビウム、ヨウ化テルビウム、硝酸テルビウム、過塩素酸テルビウム、臭素酸テルビウム、酢酸テルビウム、硫酸テルビウム、リン酸テルビウム等のテルビウム塩；塩化サマリウム、臭化サマリウム、ヨウ化サマリウム、硝酸サマリウム、過塩素酸サマリウム、臭素酸サマリウム、酢酸サマリウム、硫酸サマリウム、リン酸サマリウム等のサマリウム塩などをあげることができる。

- [0368] 本発明の光機能性材料において、含フッ素アクリレート系重合体(A)と希土類金属化合物(B)の存在比率は(A)が1〜99.99質量%、(B)0.01〜99質量%(イオンとしての質量%)。希土類金属化合物(B)含有量に関しては、以下同様)であり、使用する希土類金属化合物(B)および含フッ素アクリレート系重合体(A)の種類、用途、目的などによって適宜選択される。
- [0369] 光増幅器や光導波路等の光通信用部品や発光体として利用する場合には、この希土類金属化合物の含有量は、蛍光強度の向上の観点から0.01〜20質量%の範囲で選ぶのが好ましく、さらに好ましくは0.1〜15質量%、最も好ましくは0.5〜10質量%である。
- [0370] 希土類金属化合物(B)の含有量が少なすぎると目的とする光増幅作用、発光強度、波長変換効果などの目的の性能が発揮されなくなる。
- [0371] 一方、希土類金属化合物(B)の含有量が多すぎると、希土類金属化合物(B)とマトリックスポリマーを形成する含フッ素アクリレート系重合体(A)との分散性、相溶性が悪くなるため好ましくない。

- [0372] なお、希土類金属イオンの含有量は、約600℃の温度の電気炉中で有機成分を燃焼してその灰分を定量するか、または蛍光X線分析などの物理化学的手法により定量的に測定することができる。
- [0373] 本発明の光機能性光学材料には、前述の含フッ素アクリレート系重合体(A)と希土類金属化合物(B)のほかに、必要に応じて種々の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、たとえばレベリング剤、粘度調整剤、光安定剤、酸化防止剤、水分吸収剤、顔料、染料、補強剤などがあげられる。
- [0374] 本発明の含フッ素アクリレート系重合体(A)と希土類金属化合物(B)からなる光機能性材料を製造する方法には特に制限はなく、例えば、
(1)含フッ素アクリレート系重合体(A)を与える前記含フッ素アクリレート(a1)と多官能アクリレート(a2)に前記希土類金属化合物(B)を混合または溶解した後、ラジカル重合法やアニオン重合法等の公知の重合法で共重合することで混合する方法、
(2)含フッ素アクリレート系重合体(A)を溶剤に溶解して調製した溶液に前記希土類金属化合物(B)を添加混合した後、溶剤を除去する方法、
(3)含フッ素アクリレート系重合体(A)と前記希土類金属化合物(B)を溶融混練する方法
などが可能である。
- [0375] しかしながら、本発明で用いる含フッ素アクリレート系重合体(A)は、その種類によっても異なるが、通常、溶剤に対する溶解性が低く、またさらに、溶融加工時の溶融成形性が低いものが多い。
- [0376] したがって、上記(1)の方法が、含フッ素アクリレート系重合体(A)中における希土類金属化合物(B)の分散性が良好である点で最も好ましい。
- [0377] より詳しくは、前記含フッ素アクリレート(a1)と前記多官能アクリレート(a2)および任意の単量体(n)と前記希土類金属化合物(B)からなる組成物を一旦調製し、必要に応じて重合開始剤を添加した重合用組成物を重合することで、光機能性光学材料を製造する方法である。
- [0378] また、前記含フッ素アクリレート(a1)と前記多官能アクリレート(a2)および任意の単量体(n)と前記希土類金属化合物(B)からなる組成物に、さらに必要に応じてアクリ

レート系重合体を添加して調製した重合用組成物を重合することで、光機能性光学材料を製造してもよい。必要に応じて添加するアクリレート系重合体としては、前記含フッ素アクリレート(a1)および／または前記した任意の単量体(n)からなるものがある。なお、このような単量体(n)としては、前記(a1)、(a2)以外のアクリレート系単量体、(メタ)アクリル酸類、含フッ素(メタ)アクリル酸類、マレイン酸誘導体などの単量体由来の構造単位から選ばれるのが好ましい。アクリレート系単量体としては、直鎖または分枝状の炭素数1〜20のアルキル基を側鎖に有する(メタ)アクリレート系単量体、具体的にはメチルメタクリレート(MMA)、メチルアクリレート(MA)、エチルメタアクリレート(EMA)、エチルアクリレート(EA)、イソプロピルメタアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルメタアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクタデシルメタアクリレート、オクタデシルアクリレートなどが好ましく挙げられる。

- [0379] 重合は、通常、ラジカル重合法が、重合反応性、生産性が良好で、また含フッ素アクリレート系重合体(A)中の単量体組成の均質性が高い点で好ましい。
- [0380] ラジカル重合は重合開始剤を用いない熱ラジカル重合法、ラジカル重合開始剤を使用した熱重合法、光ラジカル発生剤を使用した光重合法などが利用でき、なかでもラジカル重合開始剤を使用した熱重合法、光ラジカル発生剤を使用した光重合法が良好な重合反応性を有する点で好ましい。さらに光ラジカル発生剤を使用した光重合法は、上記(1)の光機能性光学材料を製造する際、特に連続加工性に優れる点で好ましい。
- [0381] 本発明の光機能性光学材料は、後述する光増幅素子および発光素子のほかに、たとえば照明器具のカバー材、液晶ディスプレイのバックライト、透明意匠ケース、表示板、自動車用部品、波長変換フィルターなどに例示されるシート状発光体、ファイバレーザ、感光性インク、センサーなどとして有用である。
- [0382] そして、本発明の光機能性材料は、光機能性を備えた封止部材用材料および、それらからなる光デバイスとしても使用できる。
- [0383] 本発明の材料で封止された光デバイスは、封止部分が含フッ素ポリマーに由来する優れた防湿性、耐湿性をもつため、極めて優れた防湿、耐湿信頼性を有している。

また、本発明の材料は紫外から近赤外の広範囲にわたって透明性に優れており、光学用途での封止部材に特に有用である。さらに、本発明の光機能性を併せもつため、通常の封止機能だけではなく、例えば、波長変換機能や光増幅機能といった付加価値を加えることができる。

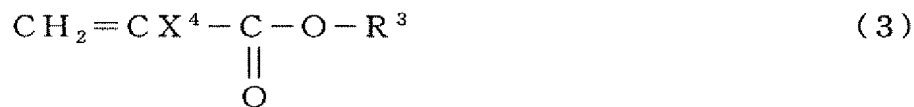
[0384] 本発明における封止部材の使用形態としては、たとえば発光ダイオード(LED)、EL素子、非線形光学素子、フォトリフラクティブ素子、フォトニクス結晶などの発光素子や受光素子や波長変換素子、光分岐挿入素子、光クロスコネクタ素子、モジュレータなどの光機能素子のパッケージ(封入)、表面実装などが例示できる。また、深紫外線顕微鏡のレンズなどの光学部材用封止材(または充填材)などもあげられる。封止された光素子は種々の場所に使用されるが、非限定的な例示としては、ハイマウントストップランプやメーターパネル、携帯電話のバックライト、各種電気製品のリモートコントロール装置の光源などの発光素子;カメラのオートフォーカス、CD/DVD用光ピックアップ用受光素子などがあげられる。

[0385] 本発明の第2の発明は、特定の含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)および希土類金属化合物(b)からなる組成物に関する。

[0386] 本発明の組成物は、前記光機能性光学材料の好ましいものを得るための原料となるものであり、熱や光などにより重合して光機能性光学材料を製造することが可能となる。

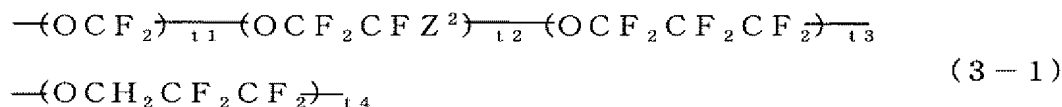
[0387] すなわち本発明の組成物は、
(a3)式(3):

[0388] [化118]



[0389] [式中、 X^4 はH、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; R^3 は炭素数2〜50のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基であって、ただし式(3-1):

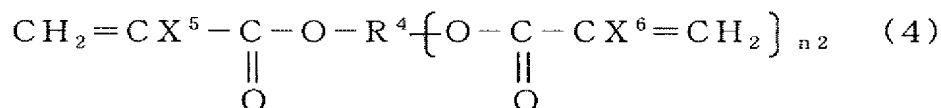
[0390] [化119]



[0391] (Z^2 はFまたは CF_3 ; t_1, t_2, t_3, t_4 は0または1~10の整数であって、ただし $t_1+t_2+t_3+t_4$ が1~10の整数)で表される構造を含む含フッ素アルキル基である]で表される含フッ素アクリレートから選ばれる少なくとも1種、

(a4)式(4):

[0392] [化120]



[0393] (式中、 X^5, X^6 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; n_2 は1~6の整数; R^4 は炭素数1~50の(n_2+1)価の有機基)で表される多官能アクリレートから選ばれる少なくとも1種、および

(b)希土類金属化合物

からなり、{(a3)+(a4)}を1~99.99質量%、(b)を0.01~99質量%含み、かつ{(a3)のモル数}+{(a4)のモル数}=100としたとき、(a3)/(a4)が20/80~99/1モル比である組成物である。

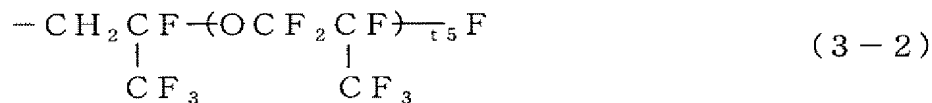
[0394] 含フッ素アクリレート(a3)は上記式(3-1)の含フッ素ポリエーテルの部位を側鎖に有するものであり、これら含フッ素アクリレートは、組成物中の希土類金属化合物(b)の相溶性が優れる点で好ましい。

[0395] また、これらの部位をもつ含フッ素アクリレートを用いた含フッ素アクリレート系重合体は、高いフッ素含有率を有し、透明性が高く、組成物を重合して得られる光機能性光学材料の発光(増幅)強度、発光(増幅)効率を高くすることができる。

[0396] 式(3-1)の部位を有する側鎖部分は具体的には、前記式(1-1)で示したものと同様のものが好ましく例示でき、なかでも前記(1-2)~式(1-7)で示したものと同様のものが好ましい。

[0397] 特に好ましくは、式(3-2):

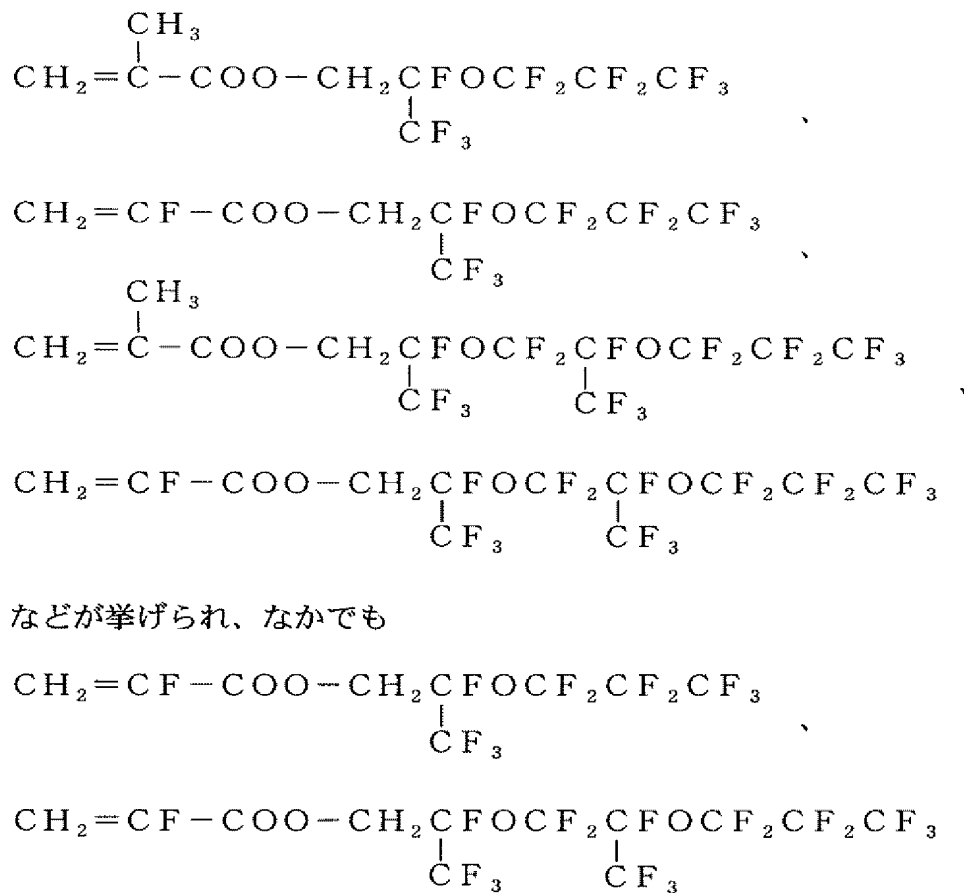
[0398] [化121]



[0399] (式中、 t は1～5の整数)で表されるエーテル結合を有する含フッ素アルキル基を側鎖に有するものであり、これらはフッ素含有率が高く、重合後の希土類金属化合物(b)を含む光機能性光学材料において、発光(増幅)強度、発光(増幅)効率をより効果的に高めることができる。

[0400] 式(3)の含フッ素アクリレートの好ましい具体例としては、

[0401] [化122]



[0402] が特に好ましく挙げられる。

[0403] 本発明の組成物における多官能アクリレート(a4)は、重合して得られる光機能性光学材料の機械的物性や耐熱性を改善できるだけでなく、発光(増幅)強度および発

光(増幅)効率を大幅に向上させることができる。

[0404] 式(4)の多官能アクリレート(a4)は具体的には、前記式(2)で示した多官能アクリレートと同様なものが好ましく例示できる。

[0405] 本発明の組成物には、たとえば組成物の粘度を調整するために、さらに前記含フッ素アクリレート(a3)および／または前記した任意の単量体(n)からなるアクリレート系重合体を配合してもよい。なお、このような単量体(n)としては、前記(a1)、(a2)以外のアクリレート系単量体、(メタ)アクリル酸類、含フッ素(メタ)アクリル酸類、マレイン酸誘導体などの単量体由来の構造単位から選ばれるのが好ましい。アクリレート系単量体としては、直鎖または分枝状の炭素数1〜20のアルキル基を側鎖に有する(メタ)アクリレート系単量体、具体的にはメチルメタアクリレート(MMA)、メチルアクリレート(MA)、エチルメタアクリレート(EMA)、エチルアクリレート(EA)、イソプロピルメタアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルメタアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルメタアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクタデシルメタアクリレート、オクタデシルアクリレートなどが好ましく挙げられる。

これらの重合体の分子量は、重量平均分子量で10,000以上、好ましくは100,000以上、さらに好ましくは500,000以上、特に1,000,000以上であり、50,000,000以下、好ましくは10,000,000以下、さらに好ましくは5,000,000以下である。

[0406] 本発明の組成物において、希土類金属化合物(b)は、本発明の光機能性光学材料で示した前記希土類金属化合物と同様のものが好ましく挙げられ、特に前記含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)との相溶性が良好な点で、希土類金属錯体であることが好ましい。

[0407] 本発明の組成物は、前記含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)および希土類金属化合物(b)を必須成分として含むが、必要に応じて、(a3)、(a4)と共重合可能な単量体を任意の構造単位を導入する目的で含めてもよい。

[0408] 任意の構造単位を導入できる単量体としては、本発明の光機能性光学材料で示した前記単量体(n)と同様のものが好ましく例示できる。

[0409] また、本発明の組成物は必要に応じて、種々の溶剤や添加剤を配合してもよい。

[0410] 溶剤としては、含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)と希土類金属化

合物(b)との溶解性を改善する目的、重合速度を調整する目的、成膜性を改善する目的で通常使用できるが、本発明では使用しないか、使用してもできる限り少ない比率とすることが好ましい。

- [0411] 添加剤としては、たとえばレベリング剤、粘度調整剤、光安定剤、酸化防止剤、水分吸収剤、顔料、染料、補強剤などがあげられる。
- [0412] 本発明における(a3)、(a4)および(b)の存在比率は、 $\{(a3) + (a4)\}$ が1～99.9質量%、(b)が0.01～99質量%であり、かつ $\{(a3) \text{のモル数}\} + \{(a4) \text{のモル数}\} = 100$ としたとき、 $(a3)/(a4)$ が20/80～99/1モル比である。
- [0413] 光増幅器や光導波路等の光通信用部品や発光体として利用する場合には、本発明の組成物中における希土類金属化合物(b)の含有量は、蛍光強度の観点から0.01～20質量%の範囲で選ぶのが好ましく、さらに好ましくは0.1～15質量%、最も好ましくは0.5～10質量%である。
- [0414] 希土類金属化合物(b)の含有量が少なすぎると重合後の光機能性光学材料の目的とする光増幅作用、発光強度、波長変換効果などの目的の性能が発揮されなくなる。
- [0415] 一方、希土類金属化合物(b)の含有量が多すぎると、希土類金属化合物(b)と、含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)との相溶性が悪くなるため好ましくない。
- [0416] 含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)との比率は $\{(a3) \text{のモル数}\} + \{(a4) \text{のモル数}\} = 100$ としたとき、 $(a3)/(a4)$ が20/80～99/1モル比であり、好ましくは、 $(a3)/(a4)$ が、30/70～99/1モル比、より好ましくは40/60～98/2モル比、特に好ましくは50/50～95/5モル比である。
- [0417] 含フッ素アクリレート(a3)の比率が少なすぎると重合後の含フッ素アクリレート系重合体中のフッ素含有率が低下してしまい、十分な発光(増幅)強度、発光(増幅)効率が得られにくくなる傾向にある。
- [0418] 多官能アクリレート(a4)の比率が少なすぎると、重合後の重合体分子自体の運動性を抑制することが困難となり、結果的に十分な発光(増幅)強度、発光(増幅)効率が得られにくくなる傾向にある。

- [0419] 逆に多官能アクリレート(a4)の比率が大きくなりすぎると、重合後の含フッ素アクリレート系重合体自体の機械的物性が低下、例えば脆くなったり、また、希土類金属化合物(b)との混合性が低下して相分離などを起こし、発光(増幅)強度、発光(増幅)効率への効果を低下させてしまう傾向にある。
- [0420] 必要に応じて任意の構造単位を導入する目的で加えられる共重合可能な単量体(n)は、(a3)、(a4)による発光(増幅)強度、発光(増幅)効率に対する効果を損なわない範囲で導入され、通常、重合後、含フッ素アクリレート系重合体を構成する全単量体に占める割合を60モル%以下、好ましくは50モル%以下、より好ましくは30モル%以下、特に10モル%以下とするのが好ましい。
- [0421] 本発明の組成物の好ましい粘度は、1mPa・s以上、より好ましくは10mPa・s以上、さらに好ましくは100mPa・s以上であり、また100,000mPa・s以下、より好ましくは50,000mPa・s以下、さらに好ましくは20,000mPa・s以下である。
- [0422] 本発明の組成物は、重合することで、前記記載の種々の機能を有する光機能性光学材料となる。
- [0423] 本発明の組成物の重合は、ラジカル重合、アニオン重合法などによって達成され、好ましくはラジカル重合法によるものである。
- [0424] ラジカル重合は、熱だけでも進行することもあるが、均一で円滑な重合反応を達成させるため、通常ラジカル重合開始剤の存在下で行われる。
- [0425] したがって、本発明の(a3)、(a4)および(b)からなる組成物は、つぎのラジカル重合開始剤を添加した組成物であることが好ましい。
- [0426] ラジカル重合開始剤は、ラジカルを発生するものであれば特に制限されないが、熱や光の照射によってラジカルを発生するものが好ましい。
- [0427] 熱(または室温以下)でラジカルを発生できるラジカル重合開始剤として、まずパーオキシド類が挙げられる。
- [0428] パーオキシド類としては、パーオキシジカーボネート類、オキシパーエステル類、ジアルキルパーオキシド類などが好ましく挙げられ、
具体的には、つぎのものが例示できる。
パーオキシジカーボネート類:

n-プロピルパーオキシジカーボネート、i-プロピルパーオキシジカーボネート、n-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなど

[0429] オキシパーエステル類:

α , α -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジt-ブチルパーオキシイソフタレートなど

[0430] ジアルキルパーオキサイド類:

α , α -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジt-ブチルパーオキサイドなどが好ましく挙げられる。

[0431] また、フッ素原子を有するパーオキサイド類も利用可能であり、含フッ素ジアシルパーオキサイド類、含フッ素パーオキシジカーボネート類、含フッ素パーオキシジエステル類、含フッ素ジアルキルパーオキサイド類から選ばれる1種または2種以上が好ましい。

[0432] なかでも例えば、ペンタフルオロプロピオノイルパーオキサイド($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COO}$)₂、ヘプタフルオロブチリルパーオキサイド($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂、7H-ドデカフルオロヘプタノイルパーオキサイド($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}$)₂などのジフルオロアシルパーオキサイド類が好ましくあげられる。

[0433] また、ラジカル重合開始剤としては、過硫酸塩類、アゾ系開始剤なども利用できる。

過硫酸塩類としては過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどが好ましく挙げられ、アゾ系ラジカル重合開始剤としては、例えば2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2, 2' -アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2' -アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2' -アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4, 4' -アゾビス(4-シアノペンテン酸)などがあげられる。その他、過塩素酸類、過酸化水素などがあげられる。

[0434] ラジカル重合開始剤としては、なかでもパーオキシジカーボネート類、含フッ素ジアシルパーオキサイド類、オキシパーエステル類、アゾ系ラジカル重合開始剤などが好ましい。

[0435] また、本発明の組成物に混合するラジカル発生剤としては、光や電子線、電磁波を含む放射線の照射によって分解しラジカルを発生できる光ラジカル発生剤を用いることも好ましい。それによって、後述する光機能性光学材料を用いた光学素子や光学回路を形成する場合、本発明の組成物を用いることでより効率的に、精度良く回路形成が可能となる。

[0436] 光ラジカル発生剤としては、例えばつぎのものが例示できる。

[0437] アセトフェノン系

アセトフェノン、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、 α -アミノアセトフェノンなど

[0438] ベンゾイン系

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなど

[0439] ベンゾフェノン系

ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシ-プロピルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、ミヒラーケトンなど

[0440] チオキサンソン類

チオキサンソン、クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン、ジエチルチオキサン

ソン、ジメチルチオキサソソンなど

[0441] その他

ベンジル、 α -アシルオキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、アンスラキノンなど

また、アミン類、スルホン類、スルフィン類などの光開始助剤を添加してもよい。

[0442] 本発明の組成物には、これら例示の光ラジカル発生剤の1種または2種以上を配合することができる。

[0443] ラジカル重合開始剤の使用量は、組成物中の含フッ素アクリレート(a3)と多官能アクリレート(a4)の合計1モルに対して、下限は0.001モル、好ましくは0.01モル、より好ましくは0.03モル、特に好ましくは0.05モルであり、上限は0.9モル、好ましくは0.5モル、より好ましくは0.1モル、特に好ましくは0.08モルである。また、必要に応じて、ラジカル増感剤などを添加してもよい。

[0444] 本発明によれば、本発明の第1の発明の光機能性光学材料または本発明の第2の発明の組成物を重合して得られる光学材料をコア部に使用した光学素子、すなわち、光増幅素子および発光素子が提供できる。

[0445] 光増幅素子とはコア部とクラッド部を有する光導波路デバイス的一种で、基板上に形成された光導波路のコア部中を光信号が通過中に信号強度が増幅される素子のことを一般的にいう。この光増幅素子ではコア部を光増幅作用をもつ材料で形成する必要がある。

[0446] 本発明によれば、光増幅素子はそのコア部(光増幅作用を有する光導波路の部分)を本発明の第1の発明の光機能性光学材料または本発明の第2の発明の組成物を重合して得られる光学材料で構築したものである。

[0447] これらの本発明の光学材料を光増幅素子のコア部として使用するには適切なクラッド材が必要となる。クラッド部用材料としてはコア部の材料よりも屈折率の低いものを使用する必要があるが、本発明の光学材料をコア部として使用する場合、クラッド部用材料は特に制限はなく、既存の有機材料が用いられる。もちろん、前記の希土類金属化合物(B)または(b)を配合せずに含フッ素アクリレート系重合体(A)のみ、ま

たは単量体(a3)と単量体(a4)の混合物のみを使用してもかまわない。

- [0448] 本発明において発光素子とは、たとえばEL素子、ポリマー発光ダイオード、発光ダイオード、光ファイバーレーザー、レーザー素子、光ファイバー、液晶バックライト、光検知器、波長変換フィルター等であり、大型ディスプレイ、照明、液晶、光ディスク、レーザープリンター、医療用レーザー、レーザー加工、印刷、コピー機器などに応用される。
- [0449] コア部とクラッド部とから構成される発光素子の場合、光増幅型素子と同様に、コア部に本発明の光機能性光学材料を使用し、クラッド部には既存の有機材料、たとえば前記のように含フッ素アクリレート系重合体(A)のみ、または単量体(a3)と単量体(a4)の混合物のみをそのまま使用することができる。
- [0450] また、本発明における光増幅素子および発光素子は、他の光素子と集積化することでより多機能な光回路を構築することができる。他の光素子としては、光スイッチ、光フィルタ、光分岐素子など任意のものをあげることができる。特に、本発明における光増幅素子と、該光増幅素子のコア部の出力端に接続され該コア部と同じ材料で構成されたN分岐導波路(Nは2以上の整数)を含む光分岐素子とを同一基板に一体に具える光回路は、光損失の少ない分岐素子となり得るので好ましい。
- [0451] 本発明における光増幅素子および発光素子は、本発明の第1の発明の光学材料を用いる場合は、該光学材料をコア部として使用する以外は、従来公知の製法で作製できる。
- [0452] また本発明の第2の発明である含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)および希土類金属化合物(b)からなる組成物を用いて、成形することで、より精度良く、効率的に回路形成が可能となる。
- [0453] なかでも本発明の含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)および希土類金属化合物(b)に光ラジカル発生剤を加えた組成物は、以下に述べるフォトリソグラフィー法で効率よく回路形成が可能となるため好ましい。
- [0454] 本発明の第2の発明の組成物を用いる光導波路型素子の製造工程の一例を図1に示す。光導波路型素子は、フォトリソグラフィー技術を利用して製造される。
- [0455] たとえば、まず図1(a)に示すように、予め基板1上にクラッド部4を形成し、ついで

本発明の組成物を塗布後重合してコア部を構成する本発明の光機能性光学材料の膜3を形成する。

- [0456] コア部を形成する膜は、まず前記(a3)、(a4)、(b)および光ラジカル発生剤を含む均一な液状組成物を用いて、回転塗布、流延塗布等の塗布手段で塗布する方法、金型を用いる方法などによって形成される。前記の均一な液状組成物は、好ましくは、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターで濾過することにより調製される。
- [0457] 前記液状組成物の好ましい粘度は、一般に10〜10,000cp、特に好ましくは20〜5,000cpであり、さらに好ましくは50〜1,000cpである。
- [0458] ついで、図1(b)に示すように、(a3)、(a4)、(b)および光ラジカル発生剤を含む組成物を用いて形成された膜3に対して、所定パターン形状のマスク6を介して活性エネルギー線7を照射する。その後、必要に応じて予備焼成を行う。光照射すると膜3中の含フッ素アクリレート(a3)と多官能アクリレート(a4)が分子間で重合する。その結果、膜硬度が高くなり、機械的強度が向上したり、耐熱性が向上する。
- [0459] 多官能アクリレート(a4)を含有させて光照射(光重合)することで、数多くの種類の溶剤に対して不溶となる。つまりフォトリソグラフィ材料として機能する。
- [0460] ついで、膜3中の光照射されてない部分を適当な溶剤で溶解、除去することで、図1(c)に示すように、所定パターン形状のコア部2を形成する。光導波路型素子は、以上のようにして形成されたコア部2のみを有する形態でそのまま使用することもできるが、コア部2の形成後、図1(d)に示すように、さらにクラッド部5を形成することが好ましい。このクラッド部5は、その材料溶液を回転塗布、流延塗布、ロール塗布等により塗布することにより形成することが好ましく、特に回転塗布が好ましい。またクラッド部5の均一な液状組成物も、好ましくは、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターで濾過することにより調製される。
- [0461] 本発明の含フッ素アクリレート(a3)、多官能アクリレート(a4)および希土類金属化合物(b)からなる組成物は、上記のように直接露光法によるフォトリソグラフィ法により容易に、効率よく目的の回路パターンを形成でき、なおかつ耐熱性や機械特性の良好な光機能性を発現するコア部を形成できる点で好ましい。
- [0462] 本発明の組成物は、光学用途に特に好適であるが、光学用途以外の用途、たとえ

ば接着剤、塗料、各種成形材料、などを製造する材料としても有用である。

実施例

[0463] つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限られるものではない。

[0464] ここで、本発明で使用する各種の物性およびパラメータの測定法について、まとめて述べる。

[0465] (1) NMR

NMR測定装置: BRUKER社製

^1H -NMR測定条件: 300MHz (テトラメチルシラン=0ppm)

^{19}F -NMR測定条件: 282MHz (トリクロロフルオロメタン=0ppm)

[0466] (2) IR分析: Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光光度計1760Xで室温にて測定する。

[0467] (3) Tg-DTA

示差走査熱量計(SEIKO 社製、RTG220)を用いて、30℃から200℃までの温度範囲を10℃/分の条件で昇温-降温-昇温(2回目の昇温をセカンドランと呼ぶ)させて得られるセカンドランにおける吸熱曲線の間接点をTg(℃)とした。

[0468] (4) フッ素含有率

酸素フラスコ燃焼法により試料10mgを燃焼し、分解ガスを脱イオン水20mlに吸収させ、吸収液中のフッ素イオン濃度をフッ素選択電極法(フッ素イオンメータ。オリオン社製の901型)で測定することによって求める(質量%)。

[0469] (5) Eu錯体含有サンプルの発光強度の測定

積分球をセットした蛍光分光光度計(HITACHI社製 Fluorescence Spectrophotometer F-4010)を用い、各サンプルの発光スペクトルを測定し、特定波長のピーク面積を比較し相対発光強度を測定する。

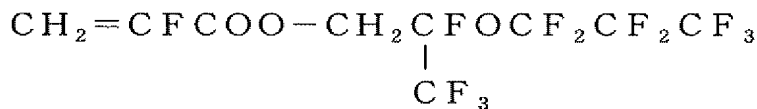
[0470] (6) Er錯体含有サンプルの発光強度の測定

図2に示す光学系により測定する。図2において、10は被測定サンプルであり、積分球11内に配置されている。この積分球11に波長可変レーザー発生装置12で発生させたレーザー光(1480nm)を光ファイバー13により積分球11に導き、サンプル

から発生する1550nmの発光強度を光パワーメーター14で測定する。

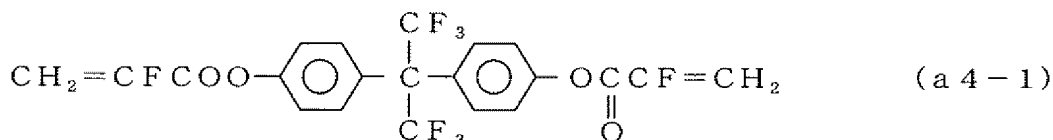
- [0471] 使用した波長可変レーザー発生装置は、Agilent・Technology社製の81480Aであり、光パワーメーターはアンリツ(株)製のML9001A、MA9711Aであり、積分球はLabsphere社製のIS-040-SLである。
- [0472] 合成例1 ($\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$) の調製
 100mlのガラス製フラスコに、酢酸ユーロピウム4水和物の2.0g (5mmol)、ヘキサフルオロアセチルアセトンの3.0g (20mmol) および純水の50mlを投入し、25℃で3日間攪拌した。
- [0473] ついで、析出した固形物をろ過により取り出し、固形物を水洗後、水-メタノール混合溶媒で再結晶したところ白色の結晶が得られた(収率60%)。
- [0474] この結晶をIR分析、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析し、目的の錯体、 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ であることを確認した。
- [0475] また、得られた白色結晶はTg-DTA測定により、2水和物であることが推測された。
- [0476] 合成例2 ($\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3 \{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$) の調製
 100mlのガラス製フラスコに、合成例1で得たユーロピウム錯体： $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ の2.3g (3mmol)、トリフェニルフォスフィンオキシライドの1.4g (5mmol)、およびメタノールの50mlを加え、12時間還流(65-70℃)した。
- [0477] ついで、反応後の混合溶液からメタノールをエバポレータにより留去、濃縮しヘキサンを加え白色固形物を析出させた。析出した固形物をろ過により取り出した後、トルエンで再結晶したところ白色の結晶が得られた(収率50%)。
- [0478] この結晶をIR分析、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析し、目的の錯体、 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3 \{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ であることを確認した。
- [0479] 実施例1(光機能性光学材料の製造)
 一方を封鎖した内径4mm、長さ200mmの円柱形の耐熱ガラスチューブに、式(a3-1):

[0480] [化123]



[0481] で示される含フッ素アクリレートの2.0g、式(a4-1):

[0482] [化124]



[0483] で示される2官能含フッ素アクリレートの0.044g、合成例2で得た希土類金属錯体:
 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびラジカル重合開始剤
 としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の0.002gを入れて混合したところ、透明な
 均一溶液となった。

[0484] ついで、上記混合した組成物を入れた耐熱ガラスチューブを液体窒素に浸し冷却
 しながら、真空ポンプにて充分脱気した後、封管した。

[0485] 60℃で12時間加熱し、耐熱ガラスチューブを粉砕して含フッ素アクリレート系重合
 体(A)とユーロピウム錯体(B)からなる円柱状の透明な固形物を得た。

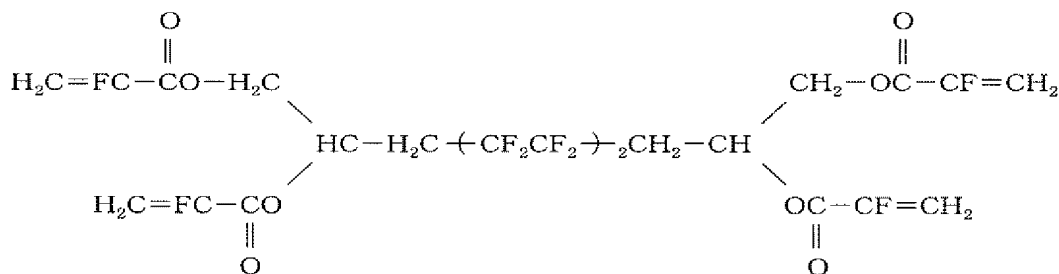
[0486] 実施例2(光機能性光学材料の製造)

前記式(a3-1)で示される含フッ素アクリレートの2.0g、前記式(a4-1)で示す2官
 能アクリレートの0.17g、合成例2で得たユーロピウム錯体: $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$
 $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と
 同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とユーロピウム錯体(B)
 からなる固形物を得た。

[0487] 実施例3(光機能性光学材料の製造)

前記式(a3-1)で示される含フッ素アクリレートの2.0g、式(a4-2):

[0488] [化125]

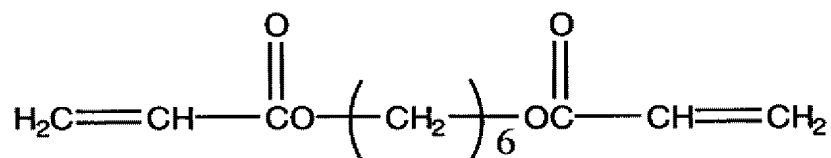


[0489] で示される4官能含フッ素アクリレート0.056g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とユーロピウム錯体(B)からなる固形物を得た。

[0490] 実施例4(光機能性光学材料の製造)

前記式(a3-1)で示される含フッ素アクリレートの2.0g、式(a4-3):

[0491] [化126]



[0492] で示される2官能アクリレートの0.160g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とユーロピウム錯体(B)からなる固形物を得た。

[0493] 実施例5(光機能性光学材料の製造)

前記式(a3-1)で示される含フッ素アクリレートの2.0g、前記式(a4-3)で示される2官能アクリレートの1.3g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とユーロピウム錯体(B)からなる固形物を得た。

[0494] 実施例6(光機能性光学材料の製造)

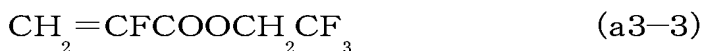
式(a3-2):



で示される含フッ素アクリレート(8FFA)の2.0g、前記(a4-1)で示される2官能含フッ素アクリレートの0.078g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とユーロピウム錯体(B)からなる固形物を得た。

[0495] 実施例7(光機能性光学材料の製造)

メチルメタクリレート(MMA)の0.15g、式(a3-3):



で示される2, 2, 2-トリフルオロエチル- α -フルオロアクリレート(3FFA)の1.0g、前記(a4-2)で示される4官能含フッ素アクリレートの0.115g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とユーロピウム錯体(B)からなる固形物を得た。

[0496] 実施例8(光機能性光学材料の製造)

メチルメタクリレートの0.39g、前記式(a3-3)で示される2, 2, 2-トリフルオロエチル- α -フルオロアクリレート(3FFA)の1.0g、前記(a4-2)で示される4官能含フッ素アクリレートの0.155g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とユーロピウム錯体(B)からなる固形物を得た。

[0497] 比較例1

前記式(a3-1)で示される含フッ素アクリレートの2.0g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体とユーロピウム錯体からなる固形物を得た。

[0498] 比較例2

メチルメタクリレート₂の2.0g、前記(a4-2)で示される4官能含フッ素アクリレート₃の0.32g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体とユーロピウム錯体からなる固形物を得た。

[0499] 比較例3

イソプロピルメタクリレート(IPMA)の2.0g、前記(a4-2)で示される4官能含フッ素アクリレート₃の0.098g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体とユーロピウム錯体からなる固形物を得た。

[0500] 比較例4

メチルメタクリレート₂の2.0g、合成例2で得たユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体とユーロピウム錯体からなる固形物を得た。

[0501] 試験例1

得られたユーロピウム錯体含有固形物について、つぎの物性を調べた。結果を表1に示す。

[0502] 含フッ素アクリレート系重合体(A)中のフッ素含有率の測定

(1-1) 含フッ素アクリレート系重合体(A)の合成

実施例1〜8および比較例1〜4において、ユーロピウム錯体 $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}\}_2$ を加えなかった以外は、それぞれ同様にして重合反応を行い、対応する含フッ素アクリレート重合体を合成した。

[0503] (1-2) フッ素含有率の測定

得られた各含フッ素アクリレート系重合体のそれぞれについて前述の酸素フラスコ燃焼法によりフッ素含有率(質量%)を測定した。

[0504] (2) 希土類金属錯体の含有率

実施例1〜8および比較例1〜4において、希土類金属錯体の使用量から光機能

性光学材料全体に対する金属(イオン)量(質量%)を計算により算出した。

[0505] (3) 外観

実施例1〜8および比較例1〜4でそれぞれ得た含フッ素アクリレート重合体とユーロピウム錯体からなる円柱形の固形物のそれぞれについて、目視により透明性について、つぎの基準で評価した。

○:組成物中の希土類金属錯体の析出なく完全に透明なもの

×:希土類金属錯体の析出が観察され、濁りを生じているもの

[0506] (4) 相対発光強度

実施例1〜8および比較例1〜4でそれぞれ得た含フッ素アクリレート系重合体とユーロピウム錯体からなる円柱形の固形物を高さ方向に3cmに切断し、両端面を光学研磨した。

[0507] 前記積分球を備えた蛍光分光光度計に上記サンプルをセットし、励起波長として一定量の465nm波長光を照射し、発光スペクトルを測定した。

[0508] 発光スペクトルにおいて615nm帯の発光ピークに着目し、比較例4の固形物サンプルの615nm帯の発光ピーク面積を100としたときの、各サンプルの相対的な発光ピーク面積比を算出し、615nm波長での相対発光強度とした。

[0509] [表1]

表 1

	重合体 (A) 中の フッ素含有率 (質量%)	希土類金属錯体の 含有率 (質量%)	外観	615nm波長 での相対発光強度
実施例 1	61.0	0.054	○	260
実施例 2	53.8	0.051	○	240
実施例 3	61.1	0.054	○	250
実施例 4	60.2	0.052	○	250
実施例 5	51.4	0.034	○	250
実施例 6	55.4	0.053	○	240
実施例 7	35.2	0.087	○	210
実施例 8	26.4	0.072	○	180
比較例 1	61.7	0.056	○	230
比較例 2	0.87	0.048	○	110
比較例 3	3.2	0.053	○	140
比較例 4	0	0.056	○	100

[0510] 合成例3($\text{Er}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$)の調製)

100mlのガラス製フラスコに、酢酸エルビウム4水和物の2.1g(5mmol)、ヘキサフルオロアセチルアセトンの3.0g(20mmol)および純水の50mlを投入し、25℃で3日間攪拌した。

[0511] ついで、析出した固形物をろ過により取り出し、固形物を水洗後、水-メタノール混合溶媒で再結晶したところ淡桃色の結晶が得られた(収率50%)。

[0512] この結晶をIR分析、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析し、目的の錯体、 $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ であることを確認した。

[0513] また、得られた淡桃色結晶はTg-DTA測定により、2水和物であることが推測された。

[0514] 実施例9(光機能性光学材料の製造)

前記式(a3-1)で示される含フッ素アクリレート2.0g、前記式(a4-1)で示される2官能含フッ素アクリレート0.044g、合成例3で得た希土類金属錯体: $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とエルビウム錯体(B)から

なる固形物を得た。

[0515] 実施例10 (光機能性光学材料の製造)

前記式(a3-1)で示される含フッ素アクリレートの2.0g、前記式(a4-2)で示される4官能含フッ素アクリレートの0.32g、合成例3で得たエルビウム錯体 $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COC}(\text{HCOCF}_3)_2)_3$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体(A)とエルビウム錯体(B)からなる固形物を得た。

[0516] 比較例5

メチルメタクリレートの2.0g、前記(a4-2)で示される4官能含フッ素アクリレートの0.32g、合成例3で得たユーロピウム錯体 $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体とエルビウム錯体からなる固形物を得た。

[0517] 比較例6

メチルメタクリレートの2.0g、合成例3で得たエルビウム錯体 $\text{Er}(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_3$ の0.020g、およびAIBNの0.002gを用いた以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、含フッ素アクリレート系重合体とエルビウム錯体からなる固形物を得た。

[0518] 試験例2

得られたエルビウム錯体含有固形物について、試験例1と同様に、含フッ素アクリレート系重合体(A)中のフッ素含有率、希土類金属錯体の含有率および外観を調べ、また、1550nm波長での相対発光強度をつぎの方法(5)で調べた。結果を表2に示す。

[0519] (5) 1550nm波長での相対発光強度

実施例9～10および比較例5～6でそれぞれ得た含フッ素アクリレート系重合体とエルビウム錯体からなる円柱形の固形物を高さ方向に3cmに切断し、両端面を光学研磨した。

[0520] 前記図2に示す積分球を備えた蛍光分光光度計に上記サンプルをセットし、励起波長として一定量の1480nm波長光を照射し、発光スペクトルの1550nmの発光強度を測定した。

[0521] 発光スペクトルにおいて、比較例6の固形物サンプルの1550nmの発光ピーク強度を100としたときの、各サンプルの相対的な発光ピーク強度比を算出し、1550nmでの相対発光強度とした。

[0522] [表2]

表 2

	重合体（A）中の フッ素含有率 （質量％）	希土類金属錯体の 含有率 （質量％）	外観	1550nm波長 での相対発光強度
実施例 9	60.9	0.18	○	340
実施例 10	58.5	0.18	○	320
比較例 5	0.87	0.16	○	120
比較例 6	0	0.019	○	100

産業上の利用可能性

[0523] 希土類金属化合物の発光現象は、通常、作用される紫外光などの励起光を吸収することで希土類金属イオン自体のエネルギー準位が上昇し、ついでそれが基底状態に戻る際に、そのエネルギー差に相当するものが、特定波長（可視光または近赤外光）の光として発生する現象である。

[0524] 必要とする励起光の波長や発光する光の波長は、希土類金属イオンそれぞれによって異なり、希土類金属イオン固有の性質に由来するものである。

[0525] 一般に上記発光現象において加えられた励起光のすべてが発光エネルギーに変換されるわけではなく、励起光の一部は希土類金属化合物に隣接するマトリックスポリマー分子の振動エネルギー（つまり熱エネルギー）に変化（エネルギー移動）するため、その発光強度、発光量子収率（発光効率）が不十分なものとなるものと考えられる。

[0526] 本発明者らは、マトリックスポリマーとしてフッ素含有率の高い単官能アクリレート類と多官能アクリレートの共重合体を用いることにより、希土類金属化合物からマトリックスポリマーへのエネルギー移動を抑制させることができた。その結果として希土類金属化合物の発光強度、量子収率を増大させることができたものである。

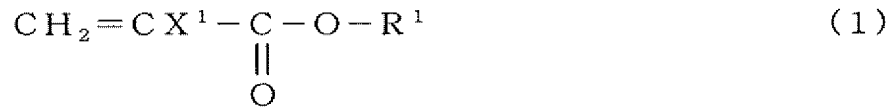
[0527] 本発明はさらに、希土類金属化合物のマトリックスに対する溶解性を考慮し、含フッ

素アクリレート系重合体の構造式を適切に選んだものであり、従来にない、カラーフィルターなどに利用できる高効率の発光材料、光増幅材料、波長変換材料などを与え得る光機能性光学材料を提供することができる。

請求の範囲

[1] (A) (a1)式(1):

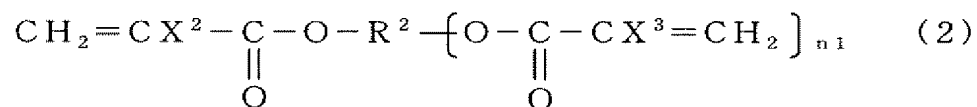
[化1]



(式中、 X^1 はH、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; R^1 はエーテル結合を有していても良い炭素数1〜50の一価の炭化水素基およびエーテル結合を有していても良い炭素数1〜50の一価の含フッ素炭化水素基から選ばれる少なくとも1種、ただし、 X^1 、 R^1 の少なくとも一方にフッ素原子を含む)で表される含フッ素アクリレートから選ばれる少なくとも1種、

(a2)式(2):

[化2]



(式中、 X^2 、 X^3 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; $n1$ は1〜6の整数; R^2 は炭素数1〜50の($n1+1$)価の有機基)で表される多官能アクリレートから選ばれる少なくとも1種、および

(n)前記(a1)および(a2)と共重合可能な単量体から選ばれる少なくとも1種を重合してなり、単量体(a1)由来の構造単位A1を20〜99.9モル%、単量体(a2)由来の構造単位A2を0.1〜80モル%および単量体(n)由来の構造単位Nを0〜60モル%含んでなる含フッ素アクリレート系重合体、および

(B)希土類金属化合物

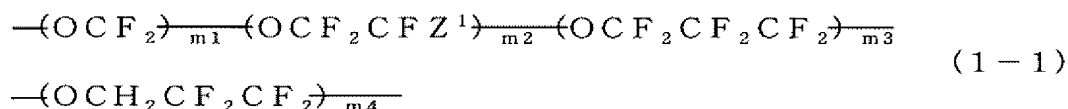
からなり、(A)を1〜99.99質量%、(B)を0.01〜99質量%含む光機能性光学材料。

[2] 含フッ素アクリレート系重合体(A)のフッ素含有率が30質量%以上である請求の範囲第1項記載の光機能性光学材料。

[3] 含フッ素アクリレート系重合体(A)を構成する式(1)の含フッ素アクリレートにおける

R¹が、その中に式(1-1):

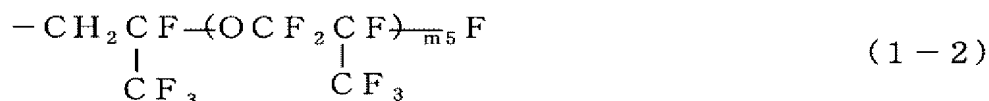
[化3]



(Z¹はFまたはCF₃; m1、m2、m3、m4は0または1-10の整数であって、ただしm1+m2+m3+m4が1-10の整数)で表される構造を含むエーテル結合を有する含フッ素アルキル基である請求の範囲第1項または第2項記載の光機能性光学材料。

- [4] 含フッ素アクリレート系重合体(A)を構成する式(1)の含フッ素アクリレートにおけるR¹が、式(1-2):

[化4]



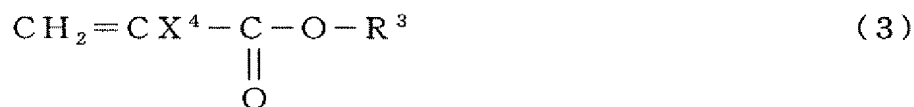
(式中、m5は1-5の整数)で表されるエーテル結合を有する含フッ素アルキル基である請求の範囲第3項記載の光機能性光学材料。

- [5] 含フッ素アクリレート系重合体(A)を構成する式(2)の多官能アクリレートにおけるR²が、炭素数3-50の水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換されていても良い(n+1)価の有機基であって、該R²中にヘテロ原子を有していても良い芳香族炭化水素構造の部位またはヘテロ原子を有していても良い脂肪族環状炭化水素構造の部位から選ばれる少なくとも1種の部位を含む有機基であることを特徴とする請求の範囲第1項-第4項のいずれかに記載の光機能性光学材料。

- [6] 希土類金属化合物(B)が希土類金属錯体である請求の範囲第1項-第5項のいずれかに記載の光機能性光学材料。

- [7] (a3)式(3):

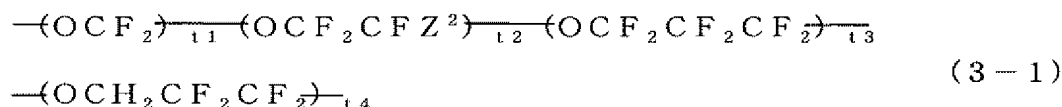
[化5]



[式中、X⁴はH、F、Cl、CH₃またはCF₃; R³は炭素数2-50のエーテル結合を有する

含フッ素アルキル基であって、ただし式(3-1)：

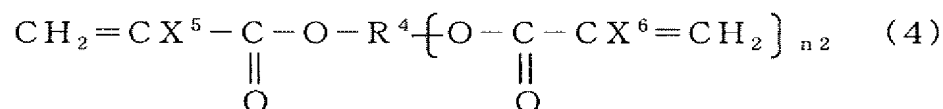
[化6]



(Z^2 はFまたは CF_3 ; t_1, t_2, t_3, t_4 は0または1～10の整数であって、ただし $t_1+t_2+t_3+t_4$ が1～10の整数)で表される構造を含む含フッ素アルキル基である]で表される含フッ素アクリレートから選ばれる少なくとも1種、

(a4)式(4)：

[化7]



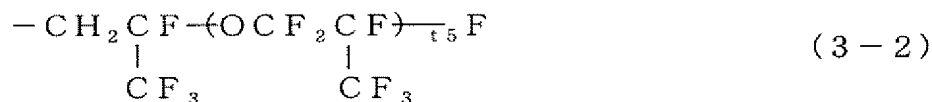
(式中、 X^5, X^6 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、 CH_3 または CF_3 ; n_2 は1～6の整数; R^4 は炭素数1～50の(n_2+1)価の有機基)で表される多官能アクリレートから選ばれる少なくとも1種、および

(b)希土類金属化合物

からなり、{(a3)+(a4)}を1～99.99質量%、(b)を0.01～99質量%含み、かつ{(a3)のモル数}+{(a4)のモル数}=100としたとき、(a3)/(a4)が20/80～99/1モル比である組成物。

[8] 式(3)の含フッ素アクリレートにおける R^3 が、式(3-2)：

[化8]



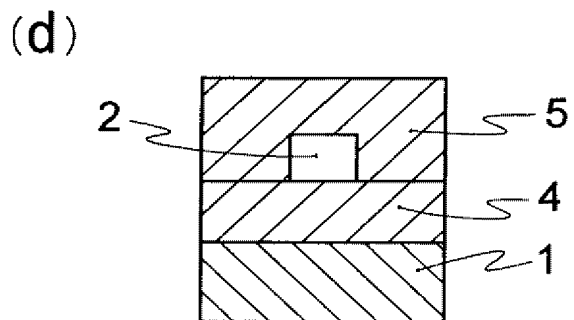
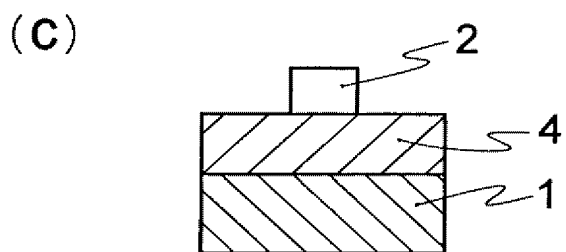
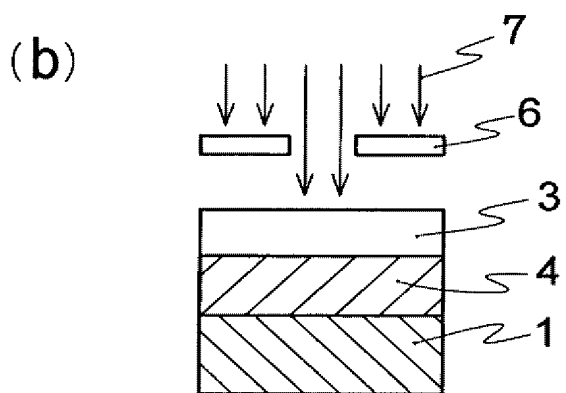
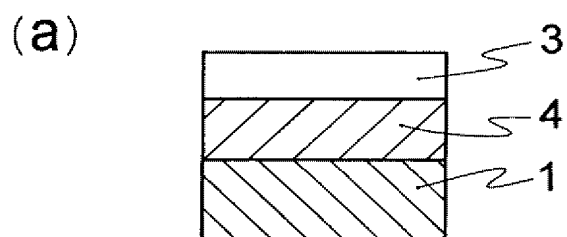
(式中、 t_5 は1～5の整数)で表されるエーテル結合を有する含フッ素アルキル基である請求の範囲第7項記載の組成物。

[9] (a3)含フッ素アクリレート、(a4)多官能アクリレートおよび(b)希土類金属化合物に加えてさらに、(c)光ラジカル発生剤を含んでなる請求の範囲第7項または第8項記

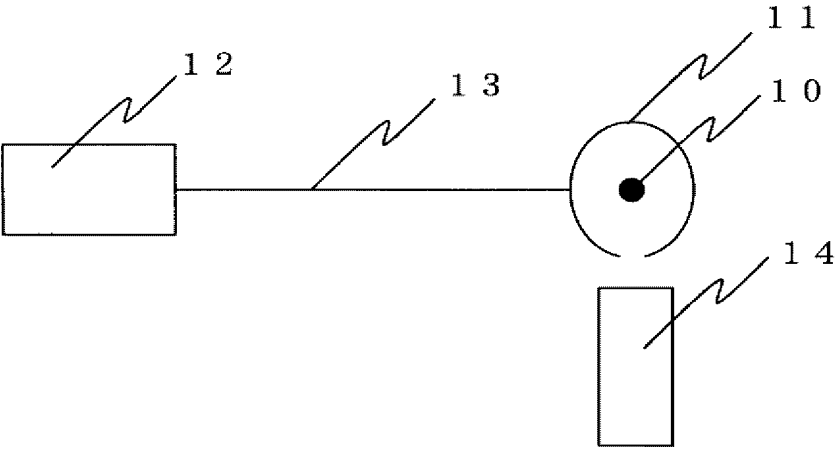
載の組成物。

- [10] 希土類金属化合物(b)が希土類金属錯体である請求の範囲第7項～第9項のいずれかに記載の組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L33/16, C08F220/22, C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L33/16, C08F220/22, C08K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-063682 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2003-523457 A (PHOTON-X, INC.), 05 August, 2003 (05.08.03), Full text & WO 2001/061797 A1 & US 6292292 B1 & EP 1275179 A1	1-10
A	JP 04-298514 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 22 October, 1992 (22.10.92), Full text & US 5302316 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2005 (10.05.05)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-255829 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 05-088026 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 09 April, 1993 (09.04.93), Full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L33/16, C08F220/22, C08K3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L33/16, C08F220/22, C08K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-063682 A (新日本理化株式会社) 2000.02.29, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-523457 A (フォトン・エックス インコーポレイテッド) 2003.08.05, 全文 & WO 2001/061797 A1 & US 6292292 B1 & EP 1275179 A1	1-10
A	JP 04-298514 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992.10.22, 全文 & US 5302316 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.05.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

3 2 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-255829 A (旭硝子株式会社) 1999. 09. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 05-088026 A (日本電信電話株式会社) 1993. 04. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-10